

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年7月15日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/058198 A1

540816
10/540816
Rec'd PCT/PTO 24 JUN 2005

(51) 国際特許分類⁷: A61K 7/06
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016566
(22) 国際出願日: 2003年12月24日 (24.12.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2002-376615
2002年12月26日 (26.12.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ユニカー株式会社 (NIPPON UNICAR COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田村 誠基 (TAMURA, Seiki) [JP/JP]; 〒233-0008 神奈川県横浜市港南区最戸1-17-2-304 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 愛智 宏 (AICHI, Hiroshi); 〒101-0052 東京都千代田区神田小川町3丁目10番地19 西村ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HAIR CARE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 毛髪用組成物

(57) Abstract: It is intended to provide: (1) a hair care composition which can impart a moist feel, a smooth texture, a favorable feel of film thickness and favorable combing properties to the hair, by which these effects can be sustained even after repeatedly brushing and which gives neither any squeaky feel to both of dry hair and wet hair nor any stickiness to dried hair; and (2) a hair care composition which is excellent in foaming and cleansing performances and by which a smooth texture and favorable combing properties can be sustained even after repeatedly shampooing. A hair care composition characterized by containing from 0.01 to 10% by mass of a specific polyorganosiloxane-polyoxyalkylene block copolymer.

(57) 要約: (1) しっとり感、滑らかな感触、膜厚感および良好な櫛通りを毛髪に付与することができ、ブラッシングなどを繰り返した後であっても、これらの感触を持続させることができ、しかも、乾燥状態の毛髪および濡れた状態の毛髪の何れに対しても、きしみ感を生じさせることがなく、乾燥後の毛髪にべとつき感を生じさせることがない毛髪用組成物を提供すること、さらに、(2) 起泡性および洗浄性に優れ、洗髪を繰り返した後であっても、滑らかな感触および良好な櫛通りを持続させることのできる毛髪用組成物を提供することを課題とする。本発明の毛髪用組成物は、特定のポリオルガノシロキサン-ポリオキシアルキレンブロック共重合体を0.01~10質量%の割合で含有することを特徴とする。

WO 2004/058198 A1

明 細 書

毛髪用組成物

技 術 分 野

本発明は、特定のブロック共重合体を含有する毛髪用組成物に関する。

背 景 技 術

(1) 毛髪に光沢と滑らかな感触を与えながら、枝毛・切れ毛など毛髪の損傷を防止する毛髪用組成物として、高分子量（重合度が3,000～20,000）のジメチルポリシロキサンおよび／または高分子量のメチルフェニルポリシロキサンを含有する毛髪用組成物が提案されている（例えば、特開昭63-183517号公報および特開昭63-243018号公報参照）。

しかしながら、これらの毛髪用組成物によっては、光沢および滑らかな感触の付与効果並びに毛髪損傷防止効果を持続させることができず、これらの効果は、ブラッシング処理やドライヤー処理によって著しく低下（消滅）してしまう。

また、これらの毛髪用組成物によっては、毛髪に十分なしっとり感や膜厚感（毛髪が厚くしっかりとコートされているような感触をいう。以下同じ。）を付与することができない。

さらに、これらの毛髪用組成物は、乾燥状態の毛髪および濡れた状態の毛髪の何れに対しても、きしみ感を生じさせてしまう。

(2) 毛髪に帯電防止効果を与え、櫛通りをよくし、しっとり感などを付与する毛髪用組成物として、平均分子量が400～10,000程度のポリオルガノシロキサンプロックと、平均分子量が300～10,000程度のポリオキシアルキレンブロックとからなるブロック共重合体を含有する毛髪用組成物が提案されている（例えば、特開平4-211605号公報参照）。

しかしながら、この毛髪用組成物によっては、滑らかな感触を十分に付与することができない。また、これらの付与効果（十分でない付与効果）を持続させる

こともできず、ブラッシング処理やドライヤー処理によってその効果が低下（消滅）してしまう。

また、この毛髪用組成物によっては、十分な膜厚のコート層を毛髪表面に形成することができないため、毛髪に膜厚感を付与することができない。

さらに、この毛髪用組成物は、乾燥状態の毛髪にきしみ感およびべとつき感を生じさせてしまう。

（３）毛髪に、光沢、しっとりした感触および滑らかな感触を付与し、繰り返し洗浄時の滑らかさと繰り返し使用時の滑らかさを付与し、毛髪の損傷を防止し、化学的または機械的な処理から毛髪を保護し、かつその効果が長時間持続する毛髪用組成物として、ポリオルガノシロキサンプロックと、アミノ変性ポリオルガノシロキサンプロックと、ポリオキシアルキレンブロックとを有する反応性シリコン系ブロック共重合体を含有する毛髪用組成物が紹介されている（例えば、特開２００２－１７９５３５号公報参照）。

しかしながら、この毛髪用組成物は、濡れた状態の毛髪にきしみ感を生じさせ、濯ぎ時などにおける使用感がよくないという問題がある。

また、この毛髪用組成物によっては、十分な膜厚のコート層を毛髪表面に形成することができないため、毛髪に膜厚感を付与することができない。

発 明 の 開 示

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、以上のような事情に基いてなされたものである。

本発明の目的は、しっとりした感触（しっとり感）、滑らかな感触（滑り感）および良好な櫛通りを毛髪に付与することができ、ブラッシングやドライヤー処理などを繰り返した後であっても、しっとり感や滑らかな感触などを持続させることができ、しかも、乾燥状態の毛髪および濡れた状態の毛髪の何れに対しても、きしみ感を生じさせることのない毛髪用組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、さらに、乾燥後の毛髪にべとつき感を生じさせることのない毛髪用組成物を提供することにある。

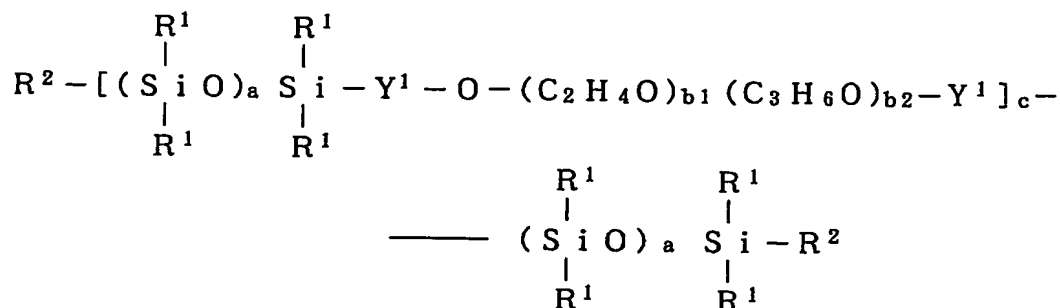
本発明の他の目的は、さらに、十分な膜厚のコート層を毛髪表面に形成することにより、当該毛髪に膜厚感を付与することのできる毛髪用組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、さらに、起泡性および洗浄性に優れ、洗髪を繰り返した後であっても、滑らかな感触および良好な櫛通りを持続させることのできる毛髪用組成物を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の毛髪用組成物は、下記一般式（１）で示されるブロック共重合体（Ａ）を含有することを特徴とする。

一般式（１）



〔式中、 R^1 は、互いに独立して、脂肪族不飽和を含まない１価の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を表し、

Y^1 は、２価の有機基を表し、

R^2 は、互いに独立して、水素原子、水酸基、置換または無置換の１価の炭化水素基、アルコキシ基、あるいは式： $-Y^1 - O - (C_2H_4O)_{b1} (C_3H_6O)_{b2} - Y^2$ （ Y^2 は、水素原子または置換もしくは無置換の１価の炭化水素基を示す。）で表される基であり、

a は、１以上の整数、

$b1$ は、１以上の整数、

b 2 は、0 または 1 以上の整数、

c は、1 以上の整数である。

式： $-(SiR^1)_2O)_a SiR^1)_2-$ で表されるポリオルガノシロキサンプ
ブロックの平均分子量は 10, 500 以上であり、

ポリオルガノシロキサンプブロックは、このブロック共重合体 (A) の 50 ~ 99 質量%を構成し、

式： $-(C_2H_4O)_{b1}(C_3H_6O)_{b2}-$ で表されるポリオキシアルキレン
ブロックの平均分子量は 130 ~ 10, 000 であり、

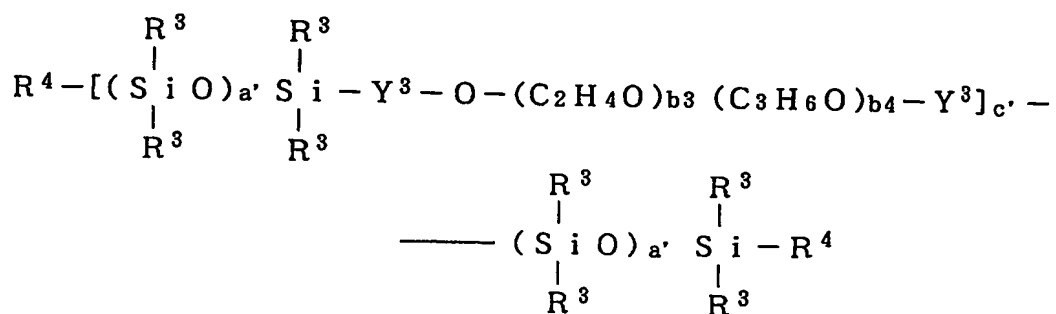
このブロック共重合体 (A) の平均分子量は 50, 000 以上である。]

本発明の毛髪用組成物においては、下記の形態が好ましい。

〔1〕前記ブロック共重合体 (A) の含有割合が 0.01 ~ 10 質量%である
こと。

〔2〕下記一般式 (2) で示されるブロック共重合体 (B) の少なくとも 1 種
を、0.01 ~ 10 質量% (組成物全量基準) の割合で含有すること。

一般式 (2)



〔式中、 R^3 は、互いに独立して、置換または無置換の 1 価の炭化水素基、ある
いは式： $-Y^3 - O - (C_2H_4O)_{b3} (C_3H_6O)_{b4} - Y^4$ (Y^3 、 $b3$ お
よび $b4$ は、それぞれ下記の定義のとおりであり、 Y^4 は、水素原子または置換
もしくは無置換の 1 価の炭化水素基を示す。) で表される基であり、

Y^3 は、2 価の有機基を表し、

R^4 は、互いに独立して、水素原子、水酸基、置換または無置換の 1 価の炭化水素基、アルコキシ基、あるいは式： $-Y^3 - O - (C_2 H_4 O)_{b_3} (C_3 H_6 O)_{b_4} - Y^4$ で表される基であり、

a' は、1 ～ 1350 の整数、

b_3 および b_4 は、それぞれ 0 ～ 220 の整数（但し、 b_3 および b_4 の両方が 0 であることはない。）

c' は、0 ～ 50 の整数である。

但し、 c' が 0 であるとき、 R^3 または R^4 で表される基の少なくとも 1 つの基は、 $-Y^3 - O - (C_2 H_4 O)_{b_3} (C_3 H_6 O)_{b_4} - Y^4$ で表される基である。

式： $-(SiR^3_2 O)_a \cdot SiR^3_2 -$ で表されるポリオルガノシロキサンプロックの平均分子量は 134 ～ 10,000 であり、

ポリオルガノシロキサンプロックは、このブロック共重合体 (B) の 0.7 ～ 97.5 質量% を構成し、

式： $-(C_2 H_4 O)_{b_3} (C_3 H_6 O)_{b_4} -$ で表されるポリオキシアルキレンブロックの平均分子量は 130 ～ 10,000 であり、

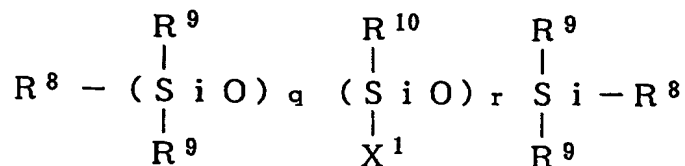
このブロック共重合体 (B) の平均分子量は 650 ～ 100,000 である。

]

[3] 下記一般式 (3) で表されるシリコン化合物 [C] の少なくとも 1 種を、0.01 ～ 10 質量% (組成物全量基準) の割合で含有すること。

[4] 前記シリコン化合物 (C) を示す下記一般式 (3) 中、 Z^1 がアミノ基含有基またはアンモニウム基含有基であり、 $r = 0$ の場合には、 R^8 の少なくとも 1 つが X^1 であること。

一般式 (3)

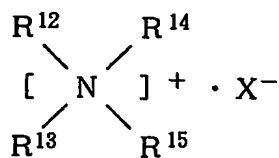


〔式中、 R^9 は、互いに独立して、水素原子、置換もしくは無置換の 1 価の炭化水素基、 X^1 は、式： $-R^{11}-Z^1$

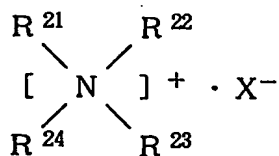
(R^{11} は直接結合または炭素原子数 1～20 の 2 価の炭化水素基、 Z^1 は反応基含有基を表す。) で表される反応性官能基を表し、 R^8 は、互いに独立して、水素原子、水酸基、置換もしくは無置換の 1 価の炭化水素基、アルコキシ基、または X^1 で表される基であり、 R^{10} は、 R^9 または X^1 の何れかを表し、 q は少なくとも 1 の整数であり、 r は 0 または少なくとも 1 の整数であり、このシリコン化合物〔C〕の平均分子量は 250～1,000,000 である。〕

〔5〕下記一般式 (4)、(5)、(6) の何れかで示される化合物からなるカチオン性界面活性剤 (D) の少なくとも 1 種を含有すること。

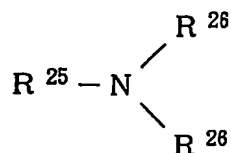
一般式 (4)



一般式 (5)



一般式 (6)



〔一般式（４）中、 R^{12} は炭素原子数１０～２４のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、または炭素原子数１０～２４のアルキル基が結合したアシロキシアルキル基またはアミドアルキル基を表し、 R^{14} および R^{15} は独立して、炭素原子数１～３のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基またはベンジル基を表し、 R^{13} は R^{12} 、 R^{14} または R^{15} の何れかを表し、 X はハロゲン原子または炭素原子数１～２のアルキル硫酸基を表す。

一般式（５）中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} の少なくとも１個は、総炭素数８～３５の、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-OCO-$ もしくは $-COO-$ で表される官能基で分断または $-OH$ で置換されていてもよい、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、あるいは脂肪族アシルオキシ（ポリエトキシ）エチル基を示し、残余の基は、炭素数１～５のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、または合計付加モル数１０以下のポリオキシエチレン基を示す。 X^- は、ハロゲンイオンまたは有機アニオンを示す。

一般式（６）中、 R^{25} は、総炭素数８～３５の、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-OCO-$ もしくは $-COO-$ で表される官能基で分断または $-OH$ で置換されていてもよい、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基またはアルケニル基を示す。 R^{26} は、互いに独立して、炭素数１～２２のアルキル基、アルケニル基またはヒドロキシアルキル基を示す。〕

〔６〕アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤およびノニオン性界面活性剤から選ばれる少なくとも１種の界面活性剤（Ｅ）を、０．０１～４０質量％（組成物全量基準）の割合で含有すること。

〔７〕水溶性ポリマー（Ｆ）の少なくとも１種を０．０１～１０質量％（組成物全量基準）の割合で含有すること。

〔８〕前記ブロック共重合体（Ａ）が、液状の環状シリコーン（Ｇ）に溶解されていること。

〔９〕前記ブロック共重合体（Ａ）が、液状の鎖状シリコーン（Ｈ）に溶解されていること。

〔１０〕前記ブロック共重合体（Ａ）が、液状のイソパラフィン系炭化水素（Ｉ

）に溶解されていること。

〔11〕前記ブロック共重合体（A）が、液状または固体のエステル油（J）に溶解されていること。

〔12〕前記ブロック共重合体（A）が溶解されている溶液を乳化してエマルジョンにすること（エマルジョン型の組成物であること。）。

〔13〕乳化に際して、さらに水溶性多価アルコール（K）を0.01～10質量%（組成物全量基準）の割合で配合させること。

〔発明の実施の形態〕

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の毛髪用組成物は、上記一般式（１）で示されるブロック共重合体（Ａ）を必須成分として含有する。

＜ブロック共重合体（A）＞

ブロック共重合体 (A) を示す上記一般式 (1) 中、R¹ は互いに独立して、脂肪族不飽和を含まない 1 価の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基である。

脂肪族不飽和を含まない 1 価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、フェニル基、フェネチル基などを挙げることができ、メチル基およびフェニル基が好ましい。

R¹ で表されるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、イソプロペニロキシ基、メトキシエトキシ基、フェニルオキシ基、アセトキシ基、シクロヘキシルオキシ基およびドデカニルオキシ基のような、炭素数 1 ~ 12、好ましくは炭素数 1 ~ 8、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を挙げることができ、メトキシ基およびエトキシ基が好ましい。

上記一般式（１）において、 Y^1 で表される２価の有機基は、炭素－ケイ素結合によって、ポリオルガノシロキサンプロックを構成するケイ素原子に結合し、酸素原子を介して、ポリオキシアルキレンブロック〔ポリ（オキシエチレン）（オキシプロピレン）ブロック〕と結合している。

Y' で表される有機基の具体例としては、 $-R^{16}-$ 、 $-R^{16}-CO-$ 、 $-R^{16}$

—NHCO—、—R¹⁶—NHCONHR¹⁷—NHCO—および—R¹⁶—OOCNH—R¹⁷—NHCO—〔式中、R¹⁶は、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などのアルキレン基、R¹⁷は、アルキレン基、—C₆H₄—、—C₆H₄—C₆H₄—、—C₆H₄—CH₂—C₆H₄—、—C₆H₄—CH(CH₃)—C₆H₄—などのアリーレン基を示す。〕である。

Y¹ で表される好適な有機基としては、—CH₂CH₂—、—CH₂CH₂CH₂—、—CH₂CH(CH₃)CH₂—、—(CH₂)₄—、—(CH₂)₂CO—、—(CH₂)₃NHCO—、—(CH₂)₃NHCONHC₆H₄CO—または—(CH₂)₃OOCNHC₆H₄NHCO—などを挙げることができる。これらのうち、—CH₂CH₂—、—CH₂CH₂CH₂—、—CH₂CH(CH₃)CH₂—などのアルキレン基が好ましく、—CH₂CH(CH₃)CH₂—が最も好ましい。

上記一般式(1)において、R² は、互いに独立して、水素原子、水酸基、置換または無置換の1価の炭化水素基、アルコキシ基、あるいは式：—Y¹—O—(C₂H₄O)_{b1}(C₃H₆O)_{b2}—Y² (Y² は、水素原子または置換もしくは無置換の1価の炭化水素基を示し、Y¹ は、上記の定義のとおりである。)で表される基である。

R² で表される置換または無置換の1価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、アミノプロピル基、グリシドキシプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基およびドデシル基のような、炭素数1～12、好ましくは炭素数1～8、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基；ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基およびオクテニル基のような、炭素数2～8、好ましくは炭素数2～6のアルケニル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基およびシクロヘキシル基のような、炭素数3～8、好ましくは5～7のシクロアルキル基；トリフルオロプロピル基、パーフルオロオクチルエチル基、クロロプロピル基およびペンタクロロオクチル基のような炭素数1～8、好ましくは1～6のハロゲン化アルキル基；アセチル基、プロピオニル基、ペンタノイル基およびオクタノイル基のような炭素数1～18、好ま

しくは炭素数1～7の脂肪族アシル基；ベンゾイル基およびベンジルカルボニル基のような炭素数7～15、好ましくは炭素数7～11の芳香族アシル基；フェニル基、トリル基、キシリル基およびナフチル基のような炭素数6～14、好ましくは炭素数6～10のアリール基；並びにベンジル基およびフェネチル基のような炭素数7～15、好ましくは7～11のアラルキル基などを挙げることができる。これらのうち、メチル基およびフェニル基が好ましい。

式： $-Y^1-O-(C_2H_4O)_{b1}(C_3H_6O)_{b2}-Y^2$ で表される基（ R^2 を構成する基）において、 Y^2 は、水素原子または置換もしくは無置換の1価の炭化水素基を示す。 Y^2 で表される置換または無置換の1価の炭化水素基としては、上記の R^2 で表されるものとして例示した基と同様の基を挙げることができる。

Y^2 で表される好適な基としては、 $-CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2C(CH_3)=CH_2$ 、 $-(CH_2)_2-CH=CH_2$ などのアルケニル基、水素原子、炭素数1～12のアルキル基およびアセチル基を挙げることができる。

上記一般式（1）において、 a は、1以上の整数であり、好ましくは140～1350の整数、更に好ましくは160～400の整数である。

$b1$ は、1以上の整数であり、好ましくは3～220の整数、更に好ましくは7～60の整数である。

$b2$ は、0または1以上の整数であり、好ましくは0～170の整数、更に好ましくは0～50の整数である。

c は、1以上の整数であり、好ましくは5～50の整数、更に好ましくは10～50の整数である。

式： $-(SiR^1)_2O)_c(SiR^1)_2-$ で表されるポリオルガノシロキサンプロックの平均分子量は、通常10,500以上とされ、好ましくは10,500～100,000、さらに好ましくは12,000～30,000、特に好ましくは14,000～25,000とされる。

ポリオルガノシロキサンプロックの平均分子量が10,500未満のブロック

共重合体を含有する毛髪用組成物によっては、滑らかな感触および膜厚感を毛髪に十分に付与することができない。また、これらの付与効果を持続させることができず、ブラッシング処理やドライヤー処理によってその効果が低下（消滅）してしまう。また、この毛髪用組成物は、乾燥状態の毛髪にきしみ感およびべとつき感を生じさせてしまう。

ブロック共重合体（A）におけるポリオルガノシロキサンプロック（全量）の構成割合としては、通常50～99質量%とされ、好ましくは70～99質量%、さらに好ましくは90～99質量%とされる。

ポリオルガノシロキサンプロック構成割合が50質量%未満のブロック共重合体を含有する毛髪用組成物によっては、光沢および滑らかな感触の付与効果を十分に奏することができず、また、乾燥後の毛髪にべとつき感を生じさせてしまう。

一方、この構成割合が99質量%を超えるブロック共重合体を含有する毛髪用組成物によっては、光沢および滑らかな感触の付与効果を継続させることができず、また、しっとり感および膜厚感の付与効果並びにきしみ感の抑制効果を十分に奏することができない。

式： $-(C_2H_4O)_{b_1}(C_3H_6O)_{b_2}-$ で表されるポリオキシアルキレンブロックの平均分子量は、通常130～10,000とされ、好ましくは310～5,000、更に好ましくは440～3,000とされる。

ポリオキシアルキレンブロックの平均分子量が130未満のブロック共重合体を含有する毛髪用組成物によっては、滑らかな感触の付与効果およびその持続性は得られるものの、しっとり感および膜厚感の付与効果並びにきしみ感の抑制効果を十分に奏することができない。

一方、この平均分子量が10,000を超えるブロック共重合体を含有する毛髪用組成物によっては、しっとり感および膜厚感の付与効果並びにきしみ感の抑制効果は得られるものの、滑らかな感触の付与効果を十分に奏することができず、また、乾燥後の毛髪にべとつき感を生じさせやすい。

ブロック共重合体（A）を構成するポリオキシアルキレンブロックにおいて、

オキシエチレン基 ($-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$) およびオキシプロピレン基 ($-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-$) は、ランダムに結合されていてもよいし、ブロック状に結合されていてもよい。

好適なポリオキシアлкレンブロックを示す上記式において、繰返し数 (b_1/b_2) としては、(3~220/0~170) であることが好ましく、更に好ましくは(7~60/0~50)、特に好ましくは(10~35/0~35)とされる。

ブロック共重合体 (A) の平均分子量は、通常50,000以上とされ、好ましくは100,000~2,000,000、さらに好ましくは150,000~1,000,000とされる。

平均分子量が50,000未満のブロック共重合体を含有する毛髪用組成物によっては、滑らかな感触の付与効果、膜厚感の付与効果、しっとり感の付与効果、きしみ感の抑制効果を十分に奏することができず、また、乾燥後の毛髪にべとつき感を生じさせやすい。

本発明の毛髪用組成物におけるブロック共重合体 (A) の含有割合としては、0.01~10質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.05~5質量%、特に好ましくは0.1~3質量%とされる。

この含有割合が過小である場合には、本発明の目的を十分に達成することができない。一方、この含有割合が過大である場合には、当該ブロック共重合体 (A) の溶解性が低下する。

<ブロック共重合体 (B)>

任意成分として本発明の毛髪用組成物を構成するブロック共重合体 (B) は、上記一般式 (2) で示される共重合体 (ポリオルガノシロキサンーポリオキシアлкレン共重合体) である。

このブロック共重合体 (B) を併用することにより、ブロック共重合体 (A) による効果 (特に、しっとり感の付与) を向上させることができる。

ブロック共重合体 (B) を示す上記一般式 (2) 中、 R^3 は、互いに独立して、置換または無置換の1価の炭化水素基、あるいは式： $-\text{Y}^3-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4$

$O)_{b3} (C_3H_6O)_{b4} - Y^4$ (Y^3 、 $b3$ および $b4$ は、それぞれ下記の定義のとおりであり、 Y^4 は、水素原子または置換もしくは無置換の1価の炭化水素基を示す。)で表される基であり、 Y^3 は、2価の有機基を表し、 R^4 は、互いに独立して、水素原子、水酸基、置換または無置換の1価の炭化水素基、アルコキシ基、あるいは式： $-Y^3 - O - (C_2H_4O)_{b3} (C_3H_6O)_{b4} - Y^4$ で表される基である。

但し、上記一般式(2)における繰返し数 c' が0であるとき、 R^3 または R^4 で表される基の少なくとも1つの基は、 $-Y^3 - O - (C_2H_4O)_{b3} (C_3H_6O)_{b4} - Y^4$ で表される基である。

上記一般式(2)において、 R^3 、 R^4 および Y^4 で表される置換または無置換の1価の炭化水素基の具体例としては、上記一般式(1)の R^2 で表されるものとして例示した基と同様の基を挙げることができる。これらのうち、メチル基およびフェニル基が好ましい。

上記一般式(2)において、 Y^3 で表される2価の有機基としては、上記一般式(1)の Y^1 で表されるものとして例示した基を挙げることができる。

上記一般式(2)において、 a' は、1～1350の整数であり、好ましくは1～100の整数、更に好ましくは1～50の整数である。

$b3$ は、0～220の整数であり、好ましくは3～60の整数、更に好ましくは5～50の整数、特に好ましくは7～35の整数である。

$b4$ は、0～220の整数であり、好ましくは0～60の整数、更に好ましくは3～45の整数、特に好ましくは5～35の整数である。

但し、 $b3$ および $b4$ の両方が0であることはない。

c' は、0～50の整数であり、好ましくは0～20の整数、更に好ましくは0～10の整数である。

ブロック共重合体(B)において、式： $-(SiR^3_2O)_a - SiR^3_2 -$ で表されるポリオルガノシロキサンプロックの平均分子量は、通常134～10,000とされ、好ましくは134～5,000、さらに好ましくは800～3,500とされる。

ブロック共重合体(B)におけるポリオルガノシロキサンプロック(全量)の構成割合としては、通常0.7~97.5質量%とされ、好ましくは10~90質量%、さらに好ましくは20~80質量%とされる。

ブロック共重合体(B)において、式： $-(C_2H_4O)_{b3}(C_3H_6O)_{b4}-$ で表されるポリオキシアルキレンブロックの平均分子量は130~10,000とされ、好ましくは310~5,000、さらに好ましくは440~3,000とされる。

ブロック共重合体(B)の平均分子量は、通常650~100,000とされ、好ましくは1,000~70,000、さらに好ましくは3,000~50,000とされる。

本発明の毛髪用組成物におけるブロック共重合体(B)の含有割合としては、通常0.01~10質量%とされ、好ましくは0.05~5質量%、更に好ましくは0.1~3質量%とされる。

この含有割合が0.01質量%未満である場合には、ブロック共重合体(B)の併用効果を十分に達成することができない。一方、この含有割合が過大である場合には、当該ブロック共重合体(B)の溶解性が低下する。

<シリコン化合物(C)>

任意成分として本発明の毛髪用組成物を構成するシリコン化合物(C)は、上記一般式(3)で示される反応性のシリコン化合物である。

このシリコン化合物(C)を併用することにより、ブロック共重合体(A)による効果(特に、光沢および滑らかな感触の付与)を向上させることができる。

シリコン化合物(C)を示す上記一般式(3)において、反応性官能基(X^I)を構成する、炭素原子数1~20の2価の炭化水素基(R^{II})としては、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_8-$ 、 $-CH_2CH_2C_6H_4-$ 、 $-(CH_2)_{12}-$ 、 $-(CH_2)_{16}-$ であり、好ましくはプロピレン基である。

反応性官能基 (X^1) を構成する反応基含有基 (Z^1) としては、エポキシ基、アミノ基、アンモニウム基、水酸基、カルボキシ基、アシル基、メルカプト基、メタクリル基、イソシアネート基、ウレイド基、ビニル基、アミド基、イミド基、イミノ基、アルデヒド基、ニトロ基、ニトリル基、オキシム基、アゾ基、ヒドラゾン基、アルコキシ基、アルコキシシリル基などから選択することができる。

反応性官能基 (X^1) の具体例としては、 $-(CH_2)_3 OH$ 、 $-(CH_2)_3 SH$ 、 $-(CH_2)_3 NH_2$ 、 $-(CH_2)_3 NH(CH_2)_2 NH_2$ 、 $-(CH_2)_3 N(CH_3)_2$ 、 $-(CH_2)_3 N(CH_3)(CH_2)_2 N(CH_3)_2$ 、 $-(CH_2)_3 N^+(CH_3)_3 Cl^-$ 、 $-(CH_2)_3 N(CH_3)(CH_2)_2 N(CH_3)C=O(CH_3)$ 、 $-(CH_2)_7 COOH$ 、 $-(CH_2)_3 OCH_2 CH(O)CH_2$ 、 $-(CH_2)_3 OC(=O)CH(CH_3)=CH_2$ 、 $-(CH_2)_2 Si(OCH_3)_3$ 、 $-(CH_2)_2 Si(OCH_2 CH_3)_3$ などを挙げるができる。これらのうち、 $-(CH_2)_3 NH_2$ 、 $-(CH_2)_3 NH(CH_2)_2 NH_2$ 、 $-(CH_2)_3 N(CH_3)_2$ 、 $-(CH_2)_3 N(CH_3)(CH_2)_2 N(CH_3)_2$ 、 $-(CH_2)_3 N^+(CH_3)_3 Cl^-$ が好ましい。

上記一般式 (3) において、 R^8 、 R^9 および R^{10} で表される置換もしくは無置換の 1 価の炭化水素基の具体例としては、上記一般式 (1) の R^2 で表されるものとして例示した基と同様の基を挙げるができる。これらのうち、メチル基およびフェニル基が好ましい。

本発明の毛髪用組成物におけるシリコン化合物 (C) の含有割合としては、通常 0.01 ~ 10 質量%とされ、好ましくは 0.05 ~ 5 質量%、更に好ましくは 0.1 ~ 3 質量%とされる。

この含有割合が 0.01 質量%未満である場合には、シリコン化合物 (C) の併用効果を十分に達成することができない。一方、この含有割合が過大である場合には、当該シリコン化合物 (C) の溶解性が低下する。

<カチオン性界面活性剤 (D)>

任意成分として本発明の毛髪用組成物を構成するカチオン性界面活性剤(D)は、上記一般式(4)、(5)、(6)の何れかで示される化合物(第4級アンモニウム塩または第3級アミン)からなるカチオン性界面活性剤である。

カチオン性界面活性剤(D)を併用することにより、ブロック共重合体(A)による効果(特に、きしみ感の抑制効果)を更に向上させることができるとともに、いわゆるリンス効果(滑らかな感触や光沢を毛髪に付与し、櫛通りをよくする効果)の向上を図ることができる。

上記一般式(4)において、 R^{12} で表される基が、炭素原子数10～24のアルキル基である場合において、その具体例としては、セチル基、ラウリル基、ステアリル基およびベヘニル基などを挙げることができる。

R^{12} で表される基が、炭素原子数10～24のヒドロキシアルキル基である場合において、その具体例としては、12-ヒドロキシステアリル基などを挙げるることができる。

R^{12} で表される基が、炭素原子数10～24のアルキル基が結合したアシロキシアルキル基である場合において、その具体例としては、ステアリルアシロキシエチル基などを挙げるることができる。

R^{12} で表される基が、炭素原子数10～24のアルキル基が結合したアミドアルキル基である場合において、その具体例としては、ラノリン脂肪酸アミノプロピル基などを挙げるることができる。

R^{12} で表される好適な基としては、炭素数14～22のアルキル基を挙げることができ、ステアリル基およびベヘニル基が特に好ましい。

上記一般式(4)において、 R^{14} または R^{15} で表される好適な基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基およびヒドロキシエチル基を挙げるることができる。

上記一般式(4)において、 R^{13} で表される基は、 R^{12} 、 R^{14} または R^{15} の何れかで表される基であり、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は、それぞれ同一のものであっても、異なるものであってもよい。

上記一般式(4)において、Xで表される好適なハロゲン原子としては、塩素

原子および臭素原子を挙げることができる。

上記一般式(4)示される化合物からなるカチオン性界面活性剤(D)の具体例としては、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニルジメチルヒドロキシエチルアンモニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化ミリスチルリルジメチルベンジルアンモニウム、ラノリン脂肪酸アミノプロピルエチルジメチルアンモニウムエチルサルフェートおよびセチルトリエチルアンモニウムメチルサルフェートなどを挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

これらのうち、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、およびこれらの混合物が好ましい。

上記一般式(5)で示される化合物において、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} のうち1、2または3個が、総炭素数8~35(更に好ましくは8~26)の、-O-、-CONH-、-OCO-もしくは-COO-で表される官能基で分断または-OHで置換されていてもよい、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、あるいは脂肪族アシルオキシ(ポリエトキシ)エチル基(以下長鎖の基という)であり、残余の基が、炭素数1~5のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、または合計付加モル数10以下のポリオキシエチレン基である。 X^- は、ハロゲンイオンまたは有機アニオンを示す。

R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} のうちの1個が長鎖の基である化合物の例として、例えばステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ヒドロキシステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、カプリルトリメチルアンモニウムクロライド、ミリスチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリエチルアンモニウムブロマイド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、N-ステアリル-N,N,N-トリ(ポリオキシエチレン)アンモニウムクロライド

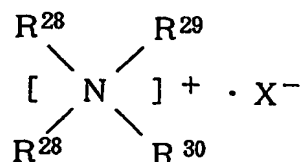
(合計3モル付加)などが挙げられる。

R^{21} , R^{22} , R^{23} および R^{24} のうちの2個が長鎖の基である化合物の例として、例えばジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド、ジ牛脂アルキルジメチルアンモニウムブロマイド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ジパルミチルメチルヒドロキシエチルアンモニウムメトサルフェート、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジイソステアリルジメチルアンモニウムメトサルフェート、ジ[(2-オクタノイルアミノ)エチル]ジメチルアンモニウムクロライド、ジ[(2-ステアロイルアミノ)プロピル]ジメチルアンモニウムエトサルフェートなどが挙げられる。

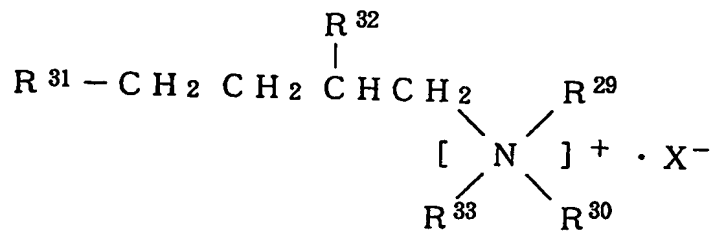
R^{21} , R^{22} , R^{23} および R^{24} のうちの3個が長鎖の基である化合物の例として、例えばジオレイルモノステアリルメチルアンモニウムクロライド、ジオレイルモノベヘニルメチルアンモニウムクロライド、トリオレイルメチルアンモニウムクロライド、トリステアリルメチルアンモニウムメトサルフェートなどが挙げられる。

これら以外にも、下記一般式(5A)または(5B)で表される分岐鎖第4級アンモニウム塩、下記一般式(5C)で表される第4級アンモニウム塩が挙げられる。

一般式(5A)



一般式(5B)



〔式中、 R^{28} は、

(a) $CH_3 - (CH_2)_i - CH(R^{34}) - CH_2 -$ (式中、 R^{34} はメチル基またはエチル基を示し、 i はアルキル基中の合計炭素数が8～16となる整数を示す) で表される分岐鎖アルキル基、および

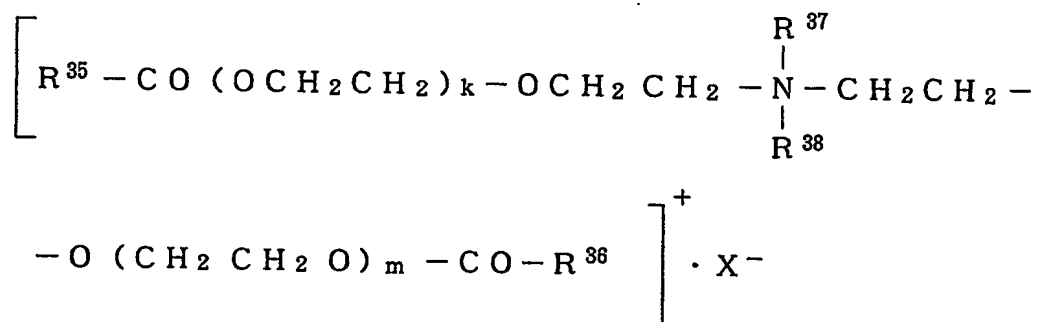
(b) $CH_3 - (CH_2)_j -$ (j は7～15の整数を示す) で表される直鎖アルキル基の混合物で、その分岐鎖率 $(a) / (a) + (b)$ が10～100モル％である基を示す。

R^{29} および R^{30} は、炭素数1～3のアルキル基またはヒドロキシルアルキル基を示す。

R^{31} および R^{32} は、炭素数2～12のアルキル基を示す。

R^{33} は、 $R^{31} - CH_2CH_2CH(R^{32})CH_2 -$ で表される基または炭素数1～3のアルキル基を示す。 X^- は前記と同じ意味を示す。]

一般式 (5C)



〔式中、 R^{35} および R^{36} は、ヒドロキシル基で置換されていてもよい炭素数8～22のアルキル基またはアルケニル基を示す。 R^{37} および R^{38} は、炭素数1～3のアルキル基または $-(CH_2CH_2O)_pH$ (p は1～6の数を示す) を示す。 k および m は0～5の数を示す。 X^- は前記と同じ意味を示す。]

なお、これら第4級アンモニウム塩の対イオンである X^- の具体例としては、塩素、ヨウ素、臭素などのハロゲンイオン；メトサルフェート、エトサルフェート、メトフォスフェート、エトフォスフェートなどの有機アニオンが挙げられる

。

これらのうち、上記一般式(5A)で表される分岐鎖第4級アンモニウム塩は、例えば通常、炭素数8～16のオキソアルコールを原料として合成されるものであり、その例としては、オキソアルコールから導かれるアルキル基を有するジアルキルジメチルアンモニウム塩、ジアルキルメチルヒドロキシエチルアンモニウム塩などが挙げられる。

本発明においては、上記一般式(5A)の R^{28} の分岐鎖率が、通常10～100モル%のものが用いられるが、特に10～50モル%のものが好ましい。また、 R^{28} の合計炭素数が8～16のものが用いられるが、一定の分布を持ったものが好ましく、特に、 $C_8 \sim C_{11}$: 5モル%以下、 C_{12} : 10～35モル%、 C_{13} : 15～40モル%、 C_{14} : 20～45モル%、 C_{15} : 5～30モル%、 C_{16} : 5モル%以下の分布を有するものが好ましい。

かかる分岐鎖第4級アンモニウム塩の具体例としては、炭素数8～16で分岐鎖率10～50モル%のアルキル基を有する、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライドが挙げられる。

また、上記一般式(5B)で表される分岐鎖第4級アンモニウム塩は通常、炭素数8～28のゲルベアルコール[$R^{31}-CH_2CH_2CH(R^{32})CH_2OH$]を原料として合成されるものである。

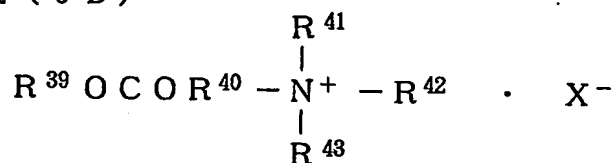
この分岐鎖第4級アンモニウム塩のうち、好ましいものとしては、例えば炭素数8～28のゲルベアルコールから導かれるアルキル基を有するアルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、ジアルキルメチルヒドロキシエチルアンモニウム塩などが挙げられる。更に、これらのうちで特に好ましいものとしては、例えば2-デシルテトラデシルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ドデシルヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ジ-2-ヘキシルデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジ-2-オクチルドデシルジメチルアンモニウムクロライドなどを挙げるができる。

上記一般式(5C)で表される第4級アンモニウム塩としては、例えばWO 93/10748、WO 92/06899、WO 94/16677などに記載され

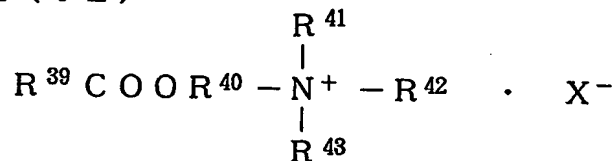
ているものが挙げられる。特に、上記一般式(5C)中、 R^{35} および R^{36} がオレイル基または炭素数12～18のアルキル基で、 R^{37} がメチル基、 R^{38} が $-CH_2CH_2OH$ 、 k および m が0のものが好ましい。

さらに、 $-OCO-$ もしくは $-COO-$ で表される官能基で分断されるアルキル基あるいはアルケニル基を有する第4級アンモニウム塩の好ましい例として、特開平2000-128740号公報または特開平2000-143458号公報記載の下記一般式(5D)または一般式(5E)で表される第4級アンモニウム塩が挙げられる。

一般式(5D)



一般式(5E)



[式中、 R^{39} は炭素数7～37のアルキル基またはアルケニル基を示す。 R^{40} は炭素数1～5のアルキレン基を示す。 R^{41} 、 R^{42} および R^{43} はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示す。 X^- は前記と同じ意味を示す。]

上記一般式(5D)および一般式(5E)において、 R^{39} は炭素数7～21、特に炭素数11～18の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基またはアルケニル基が好ましい。

R^{40} はエチレン基、 n -プロピレン基が好ましい。

R^{41} 、 R^{42} および R^{43} はメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基が好ましい。 X^- の具体例としては、 Cl^- 、 Br^- などのハロゲン

ンイオン、炭素数1～5のアルキルサルフェートイオン (CH_3SO_4^- 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_4^-$ など)、アルキル炭酸イオン (CH_3CO_2^-) などを挙げることができ、 Cl^- 、 Br^- 、 CH_3SO_4^- 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ 、 CH_3CO_2^- が好ましい。

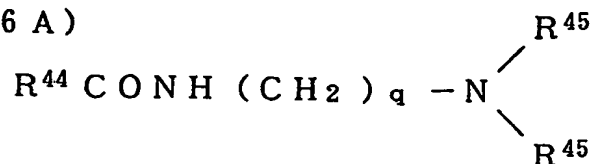
上記一般式(5)で表される第4級アンモニウム塩の中で、さらに好ましいものは、 R^{21} が炭素数12～22の直鎖アルキル基もしくはアルケニル基、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} が炭素数1～3のアルキル基であるモノ長鎖アルキル4級アンモニウム塩、上記一般式(5A)で表される炭素数8～16で分岐鎖率10～50モル%のアルキル基を有する、ジアルキル4級アンモニウム塩であり、特に好ましくは、 R^{21} が炭素数12～22の直鎖アルキル基もしくはアルケニル基、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} が炭素数1～3のアルキル基であるモノ長鎖アルキル4級アンモニウム塩である。

上記一般式(6)で表される第3級アミンにおいて、 R^{25} は総炭素数8～26の、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OCO}-$ もしくは $-\text{COO}-$ で表される官能基で分断または $-\text{OH}$ で置換されていてもよい、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基またはアルケニル基が好ましく、 R^{26} は炭素数1～5のアルキル基、アルケニル基またはヒドロキシアルキル基が好ましく、2個の R^{26} は同一でも異なってもよい。

上記一般式(6)で表される第3級アミンの具体例としては、ジステアリルメチルアミン、ジオレイルメチルアミン、ジパルミトイルメチルアミン、ステアリルジメチルアミン、ステアリルジエチルアミン、ベヘニルジメチルアミン、ベヘニルジエチルアミン、オレイルジメチルアミン、パルミトイルジメチルアミンなどを挙げることができる。

R^{25} が総炭素数8～35の、 $-\text{CONH}-$ で分断されていてもよいアルキル基またはアルケニル基である化合物の例として、下記一般式(6A)で表されるアミドアミンが挙げられる。

一般式(6A)



(式中、 R^{44} は炭素数16～22のアルキル基またはアルケニル基、 R^{45} はそれぞれ炭素数1～3のアルキル基、 q は1～3の数を示す。)

上記一般式(6A)で表されるアミドアミンの例として、ステアラミドプロピルジメチルアミン、ステアラミドプロピルジエチルアミン、ステアラミドエチルジエチルアミン、ステアラミドエチルジメチルアミン、パルミトアミドプロピルジメチルアミン、パルミトアミドプロピルジエチルアミン、パルミトアミドエチルジエチルアミン、パルミトアミドエチルジメチルアミン、ベヘンアミドプロピルジメチルアミン、ベヘンアミドプロピルジエチルアミン、ベヘンアミドエチルジエチルアミン、ベヘンアミドエチルジメチルアミン、アラキドアミドプロピルジメチルアミン、アラキドアミドプロピルジエチルアミン、アラキドアミドエチルジエチルアミン、アラキドアミドエチルジメチルアミンおよびこれらの混合物が挙げられ、ステアラミドプロピルジメチルアミン、ステアラミドエチルジエチルアミンおよびこれらの混合物が好ましい。

第3級アミンおよびアミドアミンはpHにより異なるが、塩として用いられる場合、有機酸および／または無機酸が添加される。例えば、リン酸、塩酸、酢酸、L-グルタミン酸、乳酸、リンゴ酸、コハク酸、フマル酸、酒石酸、グリコール酸およびクエン酸並びにこれらの混合物があるが、L-グルタミン酸、乳酸、塩酸およびこれらの混合物が好ましい。

上記一般式(6)中、更に好ましくは、 R^{25} が炭素数12～22の直鎖アルキル基もしくはアルケニル基、 R^{26} が、それぞれ、炭素数1～3のアルキル基であるモノ長鎖アルキル3級アミン、および上記一般式(6A)で表されるアミドアミンである。

本発明の毛髪用組成物において、カチオン性界面活性剤(D)は、1種または

2種以上含有される。

本発明の毛髪用組成物において、カチオン性界面活性剤（D）の含有割合（2種以上が含有されている場合には、その合計割合）としては、0.001～20質量%（組成物全量基準）であることが好ましく、より好ましくは0.005～15質量%、更に好ましくは0.01～10質量%、特に好ましくは0.01～5質量%、最も好ましくは0.1～3質量%とされる。

カチオン性界面活性剤（D）の含有割合が過小である場合には、カチオン性界面活性剤（D）の併用効果を十分に達成することができない。また、得られる毛髪用組成物に十分なリンス効果を付与することができない。一方、この含有割合が過大である場合には、得られる毛髪用組成物の粘度が高くなり過ぎる傾向がある。

<界面活性剤（E）>

任意成分として本発明の毛髪用組成物を構成する界面活性剤（E）は、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤およびノニオン性界面活性剤から選ばれる1種または2種以上のものである。

この界面活性剤（E）を併用することにより、乳化作用および好適な洗浄効果を付与するものである。

界面活性剤（E）として使用されるアニオン性界面活性剤としては、脂肪酸石鹸、 α -アシルスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールおよびアルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルアミド硫酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルアミドリリン酸塩、アルキロイルアルキルタウリン塩、N-長鎖アシルアミノ酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、 α -スルホ脂肪酸塩、リン酸アルキル（ $C_{12} \sim C_{22}$ ）エステル型界面活性剤およびそのエチレンオキシド付加物、スルホコハク酸型界面活性剤、アミドエーテルサルフェート型界面活性剤などが挙げられる。

界面活性剤（E）として使用されるノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、アルキルアリールポリオキシエチレンエーテル、

アルキロールアミド、アルキルグリセリンエーテル型ポリオキシエチレンエーテル、プロピレングリコールエステルのポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、グリセリンと脂肪酸のエステルのポリオキシエチレンエーテル、脂肪酸のソルビタンエステルのポリオキシエチレンエーテル、ソルビトールポリオキシエチレンの脂肪酸エステル、ショ糖エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルポリグリコシド化合物、ポリグリセロール型化合物、高級脂肪酸アルカノールアミドなどが挙げられる。

界面活性剤（E）として使用される両性界面活性剤としては、ベタイン型（カルボキシベタイン、スルホベタイン）、アミドベタイン型、アミノカルボン酸塩型、イミダゾリン誘導体型などが挙げられる。

本発明の毛髪用組成物において、界面活性剤（E）の含有割合（2種以上が含有されている場合には、その合計割合）としては、通常0.01～40質量%（組成物全量基準）とされ、好ましくは0.1～30質量%、更に好ましくは1～25質量%とされる。

<水溶性ポリマー（F）>

任意成分として本発明の毛髪用組成物を構成する水溶性ポリマー（F）は、アニオン性水溶性ポリマー、カチオン性水溶性ポリマーおよび両性水溶性ポリマーから選ばれる1種または2種以上のものである。

水溶性ポリマー（F）を併用することにより、本発明の毛髪用組成物の使用感を更に向上させることができる。

水溶性ポリマー（F）としては、通常の化粧品や外用剤に配合されるものであれば特に限定されるものではない。

水溶性ポリマー（F）として使用されるアニオン性水溶性ポリマーとしては、キサンタンガム、カラギーナン、アルギン酸ナトリウム、アラビアガム、ペクチン、カルボキシビニルポリマーなどが挙げられる。さらに、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、デルマトン硫酸、ケラタン硫酸、ヘパラン硫酸およびそれらの塩も挙げられる。

水溶性ポリマー（F）として使用されるカチオン性水溶性ポリマーとしては、例えばカチオン変性セルロースエーテル誘導体（ポリマーJR（U. C. C）など）、カチオン性澱粉、カチオン化グアーガム誘導体、ジアリルジメチルアンモニウムクロリドのポリマー（マーコート（Merk）など）、ポリアクリル酸誘導体四級アンモニウム（Cartex（National Starch）など）、ポリアミド誘導体四級アンモニウム（Sandozなど）、ポリオキシエチレンポリアルキレンポリアミン（ポリコート（HENKEL）など）などが挙げられる。

水溶性ポリマー（F）として使用される両性水溶性ポリマーとしては、例えばカルボキシル基やスルホン酸基などの陰イオン性基を有するモノマーと塩基性窒素を有するモノマーとの共重合体、カルボキシベタイン型モノマーの重合体または共重合体、カルボキシ基やスルホン酸基などの陰イオン性基を陽イオン性ポリマーに導入したもの、塩基性窒素含有基を陰イオン性ポリマーに導入したもの、アクリルアミド基などの非イオン性基を有するモノマーと陰イオン性基を有するモノマーおよび塩基性窒素含有基を有するモノマーの共重合体などが挙げられる。

両性水溶性ポリマーとしては市販のものを用いることができ、例えばアクリル酸／ジアリル第4級アンモニウム塩／アクリルアミドの共重合体としてマーコートプラス3330（CALGON社製）などが挙げられる。非イオン性水溶性高分子としては、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、デキストリン、ガラクトタン、プルランなどが挙げられる。

これらのうち、カチオン性水溶性ポリマー、両性水溶性ポリマーが好ましい。これらを本発明の効果を損なわない量（ゴワツキ、フライアウェイを起こさない程度）で配合することにより、洗浄剤すすぎ時の滑らかさを付与する効果は本発明による同効果にプラスされて相加的に向上する。

<液状の環状シリコーン（G）>

任意成分として本発明の毛髪用組成物を構成する液状の環状シリコーン（G）

は、必須成分であるブロック共重合体（A）を溶解せしめる溶媒として使用される。液状の環状シリコーン（G）は、ブロック共重合体（A）を均一に溶解し、毛髪に適用するとき均一に適正量が処理される効果がある。また、液状の環状シリコーン（G）を含有する本発明の毛髪用組成物によれば、さらっとした軽い感触を毛髪に付与することができる。

液状の環状シリコーン（G）の具体例としては、次の一般名で称されている、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンおよびテトラデカメチルシクロヘキサシロキサンなどが挙げられる。

<液状の鎖状シリコーン（H）>

任意成分として本発明の毛髪用組成物を構成する液状の鎖状シリコーン（H）は、必須成分であるブロック共重合体（A）を溶解せしめる溶媒として使用される。液状の鎖状シリコーン（H）は、ブロック共重合体（A）を均一に溶解し、毛髪に適用するとき均一に適正量が処理される効果がある。また、液状の鎖状シリコーン（H）を含有する本発明の毛髪用組成物によれば、さらっとした軽い感触を毛髪に付与することができる。

液状の鎖状シリコーン油（H）としては、例えば、ジメチルポリシロキサン（粘度0.65～10cSt/25℃）などが挙げられる。

<液状のイソパラフィン系炭化水素（I）>

任意成分として本発明の毛髪用組成物を構成する液状のイソパラフィン系炭化水素（I）は、必須成分であるブロック共重合体（A）を溶解せしめる溶媒として使用される。液状のイソパラフィン系炭化水素（I）は、ブロック共重合体（A）を均一に溶解し、毛髪に適用するとき均一に適正量が処理される効果がある。また、液状のイソパラフィン系炭化水素（I）を含有する本発明の毛髪用組成物によれば、さらっとした軽い感触を毛髪に付与することができる。

液状のイソパラフィン系炭化水素（I）としては、常圧における沸点が60～350℃の範囲にあるイソパラフィン系炭化水素を挙げることができ、例えば、エクソン社製のアイソパーA（登録商標）、同C、同D、同E、同G、同H、同K、同L、同M、シェル社のシェルゾール71（登録商標）、フィリップ社のソ

ルトール100（登録商標）あるいは同130、同220、日本油脂社のパール
リーム（登録商標）4、同EX、同6などを挙げることができる。

<液状または固体のエステル油（J）>

任意成分として本発明の毛髪用組成物を構成する液状または固体のエステル油（J）は、必須成分であるブロック共重合体（A）を溶解せしめる溶媒として使用される。液状または固体のエステル油（J）は、ブロック共重合体（A）を均一に溶解し、毛髪に適用するとき均一に適正量が処理される効果がある。また、エステル油（J）を含有する本発明の毛髪用組成物によれば、さらっとした軽い感触を毛髪に付与することができる。

液状または固体のエステル油（J）としては、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、2-エチルヘキサン酸セチル、2-エチルヘキサン酸イソセチル、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリン、トリ2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、トリ（カプリル・カプリン酸）グリセリン、トリスステアリン酸グリセリル、ヒドロキシステアリン酸2-エチルヘキシル、テトラ2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリット、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸オクチル、パルミチン酸イソオクチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸イソオクチル、ステアリン酸ブチル、ミリスチン酸ミリスチル、ステアリン酸ステアリル、イソノナン酸イソノニル、イソノナン酸イソデシル、イソノナン酸イソトリデシル、イソノナン酸2-エチルヘキシル、イソステアリン酸イソプロピル、イソステアリン酸2-ヘキシルデシル、イソステアリン酸プロピレングリコール、ジイソステアリン酸ポリエチレングリコール、テトライソステアリン酸ペンタエリスリット、イソパルミチン酸オクチル、ビバリン酸イソセチル、ビバリン酸オクチルドデシル、乳酸オクチルドデシル、アジピン酸ジイソブチル、コハク酸ジ2-エチルヘキシル、ジ2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、モノイソステアリン酸ポリグリセリル、ジイソステアリン酸ポリグリセリル、トリスステアリン酸ポリグリセリル、テトライソステアリン酸ポリグリセリル、ラウリン酸ヘキシル、ダイマー酸ジイソプロピルなどを挙げることができる。

<溶媒成分の配合量>

ブロック共重合体（A）を配合して毛髪用組成物を調製する場合、上記の溶媒成分〔液状の環状シリコーン（G）、液状の鎖状シリコーン（H）、液状のイソパラフィン系炭化水素（I）、液状または固体のエステル油（J）〕にブロック共重合体（A）を溶解し、溶液（溶体）として配合することが好ましいが、もちろん、別々に配合して系中で溶解させてもよい。上記の溶媒成分（液状または固体の油）は、任意の1種または2種以上を用いることができ、合計の配合量がブロック共重合体（A）に対して0.1～50倍（質量）となることが好ましく、毛髪用組成物全量中の0.01～80質量%となるように選ぶことが好ましい。また洗浄剤として用いるときには20質量%以内が好ましい。0.1倍（質量）未満では、溶解効果や、希釈効果を十分に発現しなく、50倍（質量）を超えると、ブロック共重合体（A）の濃度が低過ぎ、毛髪処理効果が十分に発現しなくなる傾向がある。

<乳化剤>

ブロック共重合体（A）を配合して毛髪用組成物を調製する場合、ブロック共重合体（A）を上記の溶媒成分に溶解し、溶液（溶体）として配合することが好ましいことについて既述したが、ブロック共重合体（A）の溶液（溶体）に更に乳化剤を配合すると、当該溶液（溶体）の均一性が更に向上し、また他の添加剤も均一に溶解させるので、得られる毛髪用組成物の性能が一段と向上する効果がある。

その場合に用いられる乳化剤としては、界面活性剤（E）として例示したもののほか、下記のものが好適である。

例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンコレステリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリル脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリエーテル変性シリコーンなどのノニオン活性剤、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ジ

ステアリルジメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化セチルピリジニウムなどのカチオン活性剤、セチル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ヤシ油脂肪酸カリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウムなどのアニオン活性剤が挙げられる。

<水溶性多価アルコール (K) >

ブロック共重合体 (A) の溶液 (溶体) に乳化剤を配合して乳化処理する際に、さらに水溶性多価アルコール (K) を併用すると、さらに溶解性がよくなり、毛髪用組成物の性能が一段と向上するとともに、その保存安定性が向上するという効果がある。

水溶性多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、グルコース、マルトース、マルチトール、蔗糖、フラクトース、キシリトール、ソルビトール、マルトトリオース、スレイトール、エリスリトール、澱粉、分解糖還元アルコール、ヒアルロン酸などであり、これらの1種または2種以上が用いられる。

<その他の添加剤>

本発明の毛髪用組成物には上記の構成成分の他に、目的に応じて本発明の効果を損なわない量的、質的範囲内で、さらに流動パラフィン、スクワラン、ラノリン誘導体、高級アルコール、アボガド油、パーム油、牛脂、ホホバ油、シリコン油、ポリアルキレングリコールポリエーテルおよびそのカルボン酸オリゴエステル化合物、テルペン系炭化水素油などの油分、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、ポリエチレングリコールなどの水溶性多価アルコール、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、ピロリドンカルボン酸塩などの保湿剤、紫外線吸収剤、紫外線散乱剤、アクリル系樹脂、シリコーン樹脂、ポリビニルピロリドンなどの樹脂類、大豆蛋白、ゼラチン、コラーゲン、絹フィブロイン、エラスチンなどの蛋白または蛋白

分解物、エチルパラベン、ブチルパラベンなどの防腐剤、各種アミノ酸、ビオチン、パントテン酸誘導体などの賦活剤、γ-オリザノール、デキストラン硫酸ナトリウム、ビタミンE誘導体、ニコチン酸誘導体などの血行促進剤、硫黄、チアントールなどの抗脂漏剤、エタノール、イソプロパノール、テトラクロロジフルオロエタンなどの希釈剤、カルボキシビニルポリマーなどの増粘剤、薬剤、香料、色剤などを必要に応じて適宜配合してもよい。

<毛髪化粧料>

本発明の毛髪用組成物には、毛髪に適用される化粧料のすべてが含まれ、例えばプレシャンプー、ヘアーリンス、ヘアーコンディショナー、ヘアトリートメント、セットローション、ブロースタイリングローション、ヘアースプレー、泡状スタイリング剤、ジェル状スタイリング剤、ヘアーリキッド、ヘアートニック、ヘアークリーム、一時染毛剤などが挙げられる。本発明の毛髪用組成物の剤型は任意であり、可溶化系、乳化系、粉末分散系、油-水の2層系、油-水-粉末の3層系など何れでも構わない。乳化系の場合は、ブロック共重合体(A)を含む油相を乳化剤、例えばノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤またはそれらの混合物で乳化して用いる。またその乳化する際、乳化剤を水溶性多価アルコールに溶解し、ブロック共重合体(A)を含んだ油分を添加し乳化して乳化組成物を作り、その組成物を水で希釈して乳化物を調製することもできる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

以下の実施例に使用するブロック共重合体(A)として、下記のブロック共重合体(A-1)乃至(A-4)を用意した。

〔ブロック共重合体(A-1)〕

上記一般式(1)で示されるブロック共重合体。

〔但し、一般式(1)中、 R^1 は、メチル基；

Y^1 は、式： $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ で表される基；

R^2 は、式： $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{14}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表される基；

a は 199；

b 1 は 14；

b 2 は 0；

c は 13；

ポリオルガノシロキサンプロックの平均分子量は 14,900 であり、ポリオルガノシロキサンプロックは、このブロック共重合体(A-1)の 95.7 質量%を構成し；

ポリオキシアルキレンブロックの平均分子量は 610 であり；

このブロック共重合体(A-1)の平均分子量は 218,000 である。]

〔ブロック共重合体(A-2)〕

上記一般式(1)で示されるブロック共重合体。

〔但し、一般式(1)中、 R^1 は、メチル基；

Y^1 は、式： $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ で表される基；

R^2 は、式： $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{23}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表される基；

a は 160；

b 1 は 23；

b 2 は 6；

c は 7；

ポリオルガノシロキサンプロックの平均分子量は 12,000 であり、ポリオルガノシロキサンプロックは、このブロック共重合体(A-2)の 88.7 質量%を構成し；

ポリオキシアルキレンブロックの平均分子量は 1,360 であり；

このブロック共重合体(A-2)の平均分子量は 109,000 である。]

〔ブロック共重合体 (A-3)〕

上記一般式 (1) で示されるブロック共重合体。

〔但し、一般式 (1) 中、 R^1 は、メチル基；

Y^1 は、式： $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ で表される基；

R^2 は、式： $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{35}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表される基；

a は 1 4 1 ；

b_1 は 2 0 ；

b_2 は 3 5 ；

c は 2 4 ；

ポリオルガノシロキサンプロックの平均分子量は 1 0 , 6 0 0 であり、ポリオルガノシロキサンプロックは、このブロック共重合体 (A-3) の 7 7 . 8 質量%を構成し；

ポリオキシアルキレンブロックの平均分子量は 2 , 9 0 0 であり；

このブロック共重合体 (A-3) の平均分子量は 3 4 3 , 0 0 0 である。]

〔ブロック共重合体 (A-4)〕

上記一般式 (1) で示されるブロック共重合体。

〔但し、一般式 (1) 中、 R^1 は、メチル基；

Y^1 は、式： $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ で表される基；

R^2 は、式： $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{46}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{15}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表される基；

a は 3 8 5 ；

b_1 は 4 6 ；

b_2 は 1 5 ；

c は 2 9 ；

ポリオルガノシロキサンプロックの平均分子量は 2 8 , 5 0 0 であり、ポリオルガノシロキサンプロックは、このブロック共重合体 (A-4) の 9 0 . 7 質量%を構成し；

ポリオキシアルキレンブロックの平均分子量は2,900であり；

このブロック共重合体(A-4)の平均分子量は949,000である。]

また、比較のために使用するブロック共重合体(B)として、下記のブロック共重合体(B-1)を用意した。さらに、ブロック共重合体(A)とともに使用するブロック共重合体(B)として、下記のブロック共重合体(B-2)を用意した。

[ブロック共重合体(B-1)]

上記一般式(2)で示されるブロック共重合体。

[但し、一般式(2)中、 R^3 は、メチル基；

Y^3 は、式： $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ で表される基；

R^4 は、式： $-CH_2CH(CH_3)CH_2-O-(C_2H_4O)_{23}(C_3H_6O)_6-CH_2C(CH_3)=CH_2$ で表される基；

a' は40；

b_3 は23；

b_4 は6；

c' は1；

ポリオルガノシロキサンプロックの平均分子量は3,100であり、ポリオルガノシロキサンプロックは、このブロック共重合体(B-1)の58.1質量%を構成し；

ポリオキシアルキレンブロックの平均分子量は1,360であり；

このブロック共重合体(B-1)の平均分子量は10,700である。]

[ブロック共重合体(B-2)]

上記一般式(2)で示されるブロック共重合体。

[但し、一般式(2)中、 a' は25、 c' は0であり、

R^3 で示される52個の基のうち、49個がメチル基、3個が式： $-(CH_2)_3-O-(C_2H_4O)_{20}(C_3H_6O)_{15}-C_4H_9$ で表される基であり、 R^4 は、メチル基である。

ポリオルガノシロキサンプロックの平均分子量は2,000であり、ポリオ

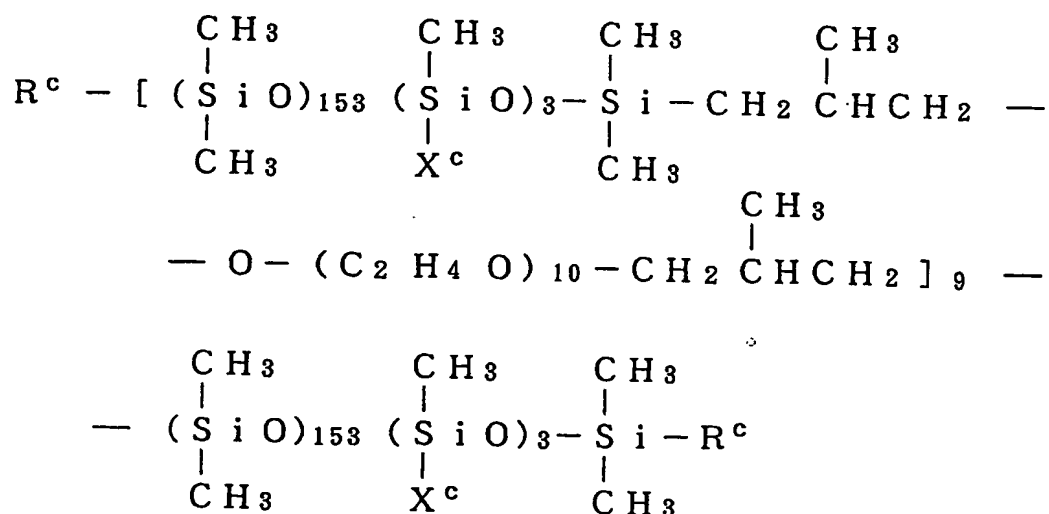
ルガノシロキサンプロックは、このブロック共重合体（B-2）の26.0質量%を構成し；

ポリオキシアルキレンブロックの平均分子量は1, 900であり；

このブロック共重合体 (B-2) の平均分子量は 7,700 である。]

〔反応性ブロック共重合体 (a-1)〕

また、比較のために使用するブロック共重合体として、下記の化学式で示される反応性ブロック共重合体（a-1）を用意した。



〔但し、R^c は、式： $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表される基、X^c は、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ で表される基である。〕

また、ブロック共重合体（Ａ）とともに使用するシリコン化合物（Ｃ）として、下記の反応性シリコン（Ｃ－１）を用意した。さらに、比較のために使用するシリコン化合物（Ｃ）として、下記の反応性シリコン（Ｃ－２）を用意した。

〔反応性シリコーン（C-1）〕

上記一般式（３）で示されるシリコン化合物。

〔但し、一般式(3)中、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、メチル基、 X^1 は、 $-(C$

H_2)₃—NH—(CH₂)₂—NH₂ で表される基である。qは300、rは1である。]

〔反応性シリコーン (C-2)〕

上記一般式 (3) で示されるシリコーン化合物。

〔但し、一般式 (3) 中、R⁸ は水酸基、R⁹ および R¹⁰ は、メチル基、X¹ は、—(CH₂)₃—NH—(CH₂)₂—NH₂ で表される基である。qは300、rは6である。]

<実施例 1～24 および比較例 1～6>

下記表 1～表 5 (表中、配合量の単位は「質量%」である) に示す配合処方により、常法に従ってシャンプー組成物を製造した。

〔表 1〕

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
ドデシル硫酸ナトリウム	20	20	20	20	20	20
ブロック共重合体 (A-1)	0.05	0.10	0.50	1.00	0.50	0.50
ブロック共重合体 (B-2)	—	—	—	—	0.05	—
反応性シリコーン (C-1)	—	—	—	—	—	0.05
ジメチルポリシロキサン (5 c s)	0.075	0.15	0.75	1.50	0.75	0.75
水	残余	残余	残余	残余	残余	残余

〔表 2〕

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
ドデシル硫酸ナトリウム	20	20	20	20	20	20
ブロック共重合体 (A-2)	0.05	0.10	0.50	1.00	0.50	0.50
ブロック共重合体 (B-2)	—	—	—	—	0.05	—
反応性シリコーン (C-1)	—	—	—	—	—	0.05
ジメチルポリシロキサン (5 c s)	0.075	0.15	0.75	1.50	0.75	0.75
水	残余	残余	残余	残余	残余	残余

〔表 3〕

	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
ドデシル硫酸ナトリウム	20	20	20	20	20	20
ブロック共重合体 (A-3)	0.05	0.10	0.50	1.00	0.50	0.50
ブロック共重合体 (B-2)	—	—	—	—	0.05	—
反応性シリコーン (C-1)	—	—	—	—	—	0.05
ジメチルポリシロキサン (5 c s)	0.075	0.15	0.75	1.50	0.75	0.75
水	残余	残余	残余	残余	残余	残余

〔表 4〕

	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24
ドデシル硫酸ナトリウム	20	20	20	20	20	20
ブロック共重合体 (A-4)	0.05	0.10	0.50	1.00	0.50	0.50
ブロック共重合体 (B-2)	—	—	—	—	0.05	—
反応性シリコーン (C-1)	—	—	—	—	—	0.05
ジメチルポリシロキサン (5 c s)	0.075	0.15	0.75	1.50	0.75	0.75
水	残余	残余	残余	残余	残余	残余

〔表 5〕

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ドデシル硫酸ナトリウム	20	20	20	20	20	20
ブロック共重合体 (B-1)	0.5	—	—	—	—	—
反応性ブロック共重合体 (a-1)	—	0.5	—	—	—	—
ポリジメチル シロキサンガム (分子量=2,000,000)	—	—	0.5	—	—	—
反応性シリコーン (C-1)	—	—	—	—	0.5	—
反応性シリコーン (C-2)	—	—	—	—	—	0.5
ジメチルポリシロキサン (5 c s)	0.75	0.75	0.75	3.0	0.15	0.75
水	残余	残余	残余	残余	残余	残余

上記の実施例 1～24 および比較例 1～6 によって得られたシャンプー組成物の各々について、起泡性および洗浄性を評価した。

また、得られたシャンプー組成物の各々を使用して、洗髪後の毛髪の滑らかさおよびその持続性、洗髪後の毛髪の櫛通りやすさおよびその持続性、洗髪・乾燥後の毛髪のしっとり感およびその持続性、洗髪・乾燥後の毛髪の膜厚感およびその持続性、濯ぎ時（濡れた状態）における毛髪のきしみ感、洗髪・乾燥後の毛髪のきしみ感、洗髪・乾燥後の毛髪のべとつき感について、それぞれ評価（被験者による官能評価）を行った。

これらの評価結果を下記表 6～表 8 に示す。なお、評価方法の詳細および評価基準は下記のとおりである。

（1）起泡性：

CaCO₃ 濃度が 70 ppm の人工硬水で、試料濃度 1 質量% の溶液 400 ml を調製し、温度 40℃ の条件下で、攪拌機つき円筒形シリンダーを用いて起泡量を測定した。評価基準は下記のとおりである。

「○」：泡立ち良好 泡量 = 2,000 ml 以上

「△」：泡立ち普通 泡量 = 1,500 ml 以上 2,000 ml 未満

「×」：泡立ち不良 泡量 = 1,500 ml 未満

（2）洗浄性：

CaO/MgO = 3/1、5° DH 人工硬水で、試料濃度 1 質量% の溶液を調製し、ウールサージを用いた人工皮脂汚染布を洗浄した。温度 40℃ の条件下でターゲットメーター（JIS K-3371）を用いて洗浄し、洗浄前後の反射率より、下記数式により洗浄効率を求め、下記の基準に基づいて評価した。

数式：洗浄効率（%）= $(R_w - R_s) / (R_o - R_s) \times 100$

R_o：原布（ウールサージ）の反射率

R_s：汚染布の反射率

R_w：洗浄後の汚染布の反射率

「○」：洗浄効率 80% 以上（洗浄性良好）

「△」：洗浄効率 60% 以上、80% 未満（洗浄性普通）

「×」：洗浄効率60%未満（洗浄性不良）

（3）洗髪後の毛髪の滑らかさ：

被験者が実際に洗髪して、濯いだ後およびドライヤーによる乾燥後における毛髪の滑らかさについて官能評価を行った。評価基準は下記のとおりである。

「○」：滑らかな感触が十分に得られる。

「△」：滑らかな感触が少し得られる。

「×」：滑らかな感触が全く得られない。

（4）洗髪後の毛髪の滑らかさの持続性：

上記（3）の評価が行われた被験者の毛髪にブラシを50回通した後、当該毛髪の滑らかさについて、上記（3）と同様に官能評価を行った。

（5）洗髪後の毛髪の櫛通りやすさ：

被験者が実際に洗髪して、濯いだ後およびドライヤーによる乾燥後における毛髪の櫛通り易さについて官能評価を行った。評価基準は下記のとおりである。

「○」：櫛の通りが容易である。

「△」：やや通りにくい。

「×」：ひっかかって通りにくい。

（6）洗髪後の毛髪の櫛通りやすさの持続性：

上記（5）の評価が行われた被験者の毛髪にブラシを50回通した後、当該毛髪の櫛通りやすさについて、上記（5）と同様に官能評価を行った。

（7）洗髪・乾燥後の毛髪のしっとり感：

被験者が実際に洗髪して、ドライヤーによる乾燥後における毛髪のしっとり感について官能評価を行った。評価基準は下記のとおりである。

「○」：しっとりした感触が十分に得られる。

「△」：しっとりした感触が少し得られる。

「×」：しっとりした感触が全く得られない。

（8）洗髪・乾燥後の毛髪のしっとり感の持続性：

上記（7）の評価が行われた被験者の毛髪にブラシを50回通した後、当該毛髪のしっとり感について、上記（7）と同様に官能評価を行った。

(9) 洗髪・乾燥後の毛髪の膜厚感 :

被験者が実際に洗髪して、ドライヤーによる乾燥後における毛髪の膜厚感について官能評価を行った。評価基準は下記のとおりである。

「○」 : 膜厚感が十分に得られる。

「△」 : 膜厚感が少し得られる。

「×」 : 膜厚感が全く得られない。

(1 0) 洗髪・乾燥後の毛髪の膜厚感の持続性 :

上記 (9) の評価が行われた被験者の毛髪にブラシを 5 0 回通した後、当該毛髪の膜厚感について、上記 (9) と同様に官能評価を行った。

(1 1) 濯ぎ時における毛髪のきしみ感 :

被験者が実際に洗髪して、濯いでいる時の毛髪のきしみ感について官能評価を行った。評価基準は下記のとおりである。

「○」 : きしみ感が全く感じられない。

「△」 : きしみ感が僅かに感じられる。

「×」 : きしみ感が顕著に感じられる。

(1 2) 洗髪・乾燥後の乾燥後の毛髪のきしみ感 :

被験者が実際に洗髪して、ドライヤーによる乾燥後における毛髪のきしみ感について、上記 (1 1) と同様に官能評価を行った。

(1 3) 洗髪・乾燥後の毛髪のべとつき感 :

被験者が実際に洗髪して、ドライヤーによる乾燥後における毛髪のべとつき感について官能評価を行った。評価基準は下記のとおりである。

「○」 : べとつき感を生じない。

「△」 : 弱いべとつき感を生じる。

「×」 : 強いべとつき感を生じる。

〔表 6〕

[illegible]

〔表 7〕

[illegible]

〔表 8〕

評価項目／評価時		比較例					
		1	2	3	4	5	6
起泡性		○	○	△	○	△	△
洗浄性		○	○	△	○	○	△
滑らかさ	濯いだ後	○	○	○	×	△	○
	乾燥後	△	○	○	×	○	○
	ブラッシング後	×	○	×	×	×	△
櫛通り	濯いだ後	○	○	○	×	△	○
	乾燥後	△	○	○	×	○	○
	ブラッシング後	×	○	×	×	×	△
しっとり感	乾燥後	○	○	×	×	×	×
	ブラッシング後	△	○	×	×	×	×
膜厚感	乾燥後	×	×	×	×	×	×
	ブラッシング後	×	×	×	×	×	×
きしみ感	濯ぎ時	○	×	×	×	×	×
	乾燥後	△	△	×	×	×	×
べとつき感	乾燥後	×	○	○	○	△	○

表 6 および表 7 に示す結果から明らかなように、本発明の毛髪用組成物（実施例 1～24 に係るシャンプー組成物）によれば、滑らかさ、良好な櫛通り性、しっとり感および膜厚感を毛髪に付与することができ、ブラッシングを繰り返した後であっても、これらの好適な感触を維持することができた。

しかも、濯ぎ時の濡れた状態の毛髪および乾燥状態の毛髪の何れに対しても、きしみ感を生じさせることはなかった。

また、洗髪・乾燥後の毛髪にべとつき感を生じさせることもなかった。

また、本発明の毛髪用組成物（シャンプー組成物）は、起泡性および洗浄性に優れているものであった。

表 8 に示す結果から明らかなように、ブロック共重合体（B-1）を含有する比較例 1 に係るシャンプー組成物によっては、洗髪・乾燥した毛髪に対して、滑らかさおよび良好な櫛通り性を十分に付与することができず、そしてこれらの付与効果は、ブラッシング処理によって消滅してしまった。また、このシャンプー組成物によっては毛髪に膜厚感を付与することはできず、更に、このシャンプー組成物は、乾燥後の毛髪にきしみ感およびべとつき感を生じさせてしまった。

また、表 8 に示す結果から明らかなように、反応性ブロック共重合体（a-1）を含有する比較例 2 に係るシャンプー組成物は、濯ぎ時における毛髪にきしみ感を生じさせた。また、このシャンプー組成物によっては、毛髪に膜厚感を付与することはできなかった。

さらに、表 8 に示す結果から明らかなように、ポリジメチルシロキサンガムを含有する比較例 3 に係るシャンプー組成物によっては、洗髪した毛髪に付与した滑らかさおよび良好な櫛通り性を持続させることができなかった。また、このシャンプー組成物によっては、毛髪にしっとり感および膜厚感を付与することはできなかった。しかも、このシャンプー組成物は、乾燥状態の毛髪および濡れた状態の毛髪の何れに対しても、きしみ感を生じさせた。

<実施例 25～27>

下記表 9（表中、配合量の単位は「質量%」である）に示す配合処方により、常法に従ってシャンプー組成物を製造した。

〔表 9〕

	実施例 25	実施例 26	実施例 27
ラウロイルメチルタウリン-Na (アニオン性界面活性剤)	20	—	—
N-ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン	—	15	—
イミダゾリウムベタイン (両面界面活性剤)	—	—	20
ブロック共重合体 (A-1)	1	1	1
環状シリコーン 5 量体	2	2	2
水	残余	残余	残余

実施例 25～27 に係るシャンプー組成物によれば、滑らかさ、良好な櫛通り性、しっとり感および膜厚感を毛髪に付与することができ、ブラッシングを繰り返した後であっても、これら好適な感触を持続させることができ、しかも、濯ぎ時の濡れた状態の毛髪および乾燥状態の毛髪の何れに対しても、きしみ感を生じさせることはなかった。

また、このシャンプー組成物は、乾燥後の毛髪にべとつき感を生じさせることはなかった。

さらに、これらのシャンプー組成物は、起泡性および洗浄性に優れていた。

<実施例 28～29>

下記表 10 (表中、配合量の単位は「質量%」である) に示す配合処方により、常法に従ってシャンプー組成物を製造した。

〔表 10〕

	実施例 28	実施例 29
アイソゾール400 (日本石油化学社製, 低沸点イソ パラフィン系炭化水素)	4.0	—
ICEH (高級アルコール工業社 製, エステル系炭化水素)	—	1.0
ブロック共重合体 (A-1)	0.5	1.0
ココイルメチルタウリン-Na	8.0	8.0
ココイルプロピルアミドベタイン	12.0	12.0
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド	4.0	4.0
グリセリン	2.0	2.0
香料	0.3	0.3
水	残余	残余

実施例28～29に係るシャンプー組成物によれば、滑らかさ、良好な櫛通り性、しっとり感および膜厚感を毛髪に付与することができ、ブラッシングを繰り返した後であっても、これら好適な感触を持続させることができ、しかも、濯ぎ時の濡れた状態の毛髪および乾燥状態の毛髪の何れに対しても、きしみ感を生じさせることはなかった。

また、このシャンプー組成物は、乾燥後の毛髪にべとつき感を生じさせることはなかった。

さらに、これらのシャンプー組成物は、起泡性および洗浄性に優れていた。

<実施例30～33および比較例7～10>

下記表11(表中、配合量の単位は「質量%」である)に示す配合処方により、常法に従ってヘアーリンス組成物を製造した。得られたヘアーリンス組成物の各々について、下記のような評価〔1〕～〔2〕を行った。

〔表 1 1〕

	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
セレステアリアルコール (C16/C18=7/3)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
ブロック共重合体 (A-1)	2.0	—	—	—	—	—	—	—
ブロック共重合体 (A-2)	—	2.0	—	—	—	—	—	—
ブロック共重合体 (A-3)	—	—	2.0	—	—	—	—	—
ブロック共重合体 (A-4)	—	—	—	2.0	—	—	—	—
ブロック共重合体 (B-1)	—	—	—	—	—	2.0	—	—
反応性シリコーン (C-1)	—	—	—	—	—	—	2.0	—
反応性シリコーン (C-2)	—	—	—	—	—	—	—	2.0
ジメチルポリシロキサン (5 c s)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
メチルパラベン	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
色素, 香料	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
イオン交換水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余

評価〔1〕：

下記の標準シャンプー剤（ $pH = 6.5$ ）で洗髪した被験者の毛髪にヘアーリンス組成物を塗布し、これを濯いだ後、毛髪を乾燥させた。

これにより、シャンプー組成物の各々について実施した上記（3）～（13）と同様の評価（被験者による官能評価）を行うとともに、ヘアーリンス組成物の濯ぎ時（流水中）における毛髪の柔軟性、ヘアーリンス組成物の濯ぎ時および乾燥後の毛髪の平滑性、乾燥後の毛髪のまとまりやすさについて、それぞれ評価（被験者による官能評価）を行った。

これらの結果を下記表12に示す。なお、新たな評価項目における評価方法の詳細および評価基準は下記のとおりである。

（14）濯ぎ時における毛髪の柔軟性：

下記の評価基準に基いて官能評価を行った。

「○」：下記の標準ヘアーリンス剤（ $pH = 4.8$ ）より格段に優れた柔軟性が感じられる。

「△」：標準ヘアーリンス剤よりも少し優れた柔軟性が感じられる。

「×」：標準ヘアーリンス剤と同等程度の柔軟性が感じられる。

（15）濯ぎ時および乾燥後の毛髪の平滑性：

下記の評価基準に基いて官能評価を行った。

「○」：標準ヘアーリンス剤より格段に優れた平滑性が感じられる。

「△」：標準ヘアーリンス剤よりも少し優れた平滑性が感じられる。

「×」：標準ヘアーリンス剤と同等程度の平滑性が感じられる。

（16）乾燥後の毛髪のまとまりやすさ：

「○」：標準ヘアーリンス剤より格段に優れている。

「△」：標準ヘアーリンス剤よりも少し優れている。

「×」：標準ヘアーリンス剤と同等程度である。

（標準シャンプー剤の処方）

・25%ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム液（エチレンオキサイド平均付加モル数＝2.5）：62%

- ・ラウリン酸ジエタノールアミド：2.3%
- ・エデト酸2ナトリウム：0.1%
- ・安息香酸ナトリウム：0.5%
- ・塩化ナトリウム：0.8%
- ・75%リン酸：適量
- ・香料：適量
- ・メチルパラベン：適量
- ・精製水：バランス

(標準ヘアリンス剤の処方)

- ・ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド：2%
- ・セチルアルコール：3%
- ・プロピレングリコール：1%
- ・クエン酸：適量
- ・香料：適量
- ・メチルパラベン：適量
- ・精製水：バランス

〔表 12〕

評価〔1〕		実施例				比較例			
評価項目	評価時	30	31	32	33	7	8	9	10
滑らかさ	リンスを濯いだ後	○	○	○	○	△	○	△	○
	乾燥後	○	○	○	○	×	△	○	○
	ブラッシング後	○	○	○	○	×	×	×	△
櫛通り	リンスを濯いだ後	○	○	○	○	△	○	△	○
	乾燥後	○	○	○	○	×	△	○	○
	ブラッシング後	○	○	○	○	×	△	△	○
しっとり感	乾燥後	○	○	○	○	×	○	×	×
	ブラッシング後	○	○	○	○	×	△	×	×
	乾燥後	○	○	○	○	×	×	×	×
膜厚感	乾燥後	○	○	○	○	×	×	×	×
	ブラッシング後	○	○	○	○	×	×	×	×
	リンスの濯ぎ時	○	○	○	○	△	○	×	×
きしみ感	乾燥後	○	○	○	○	×	△	×	×
	乾燥後	○	○	○	○	△	×	△	○
	乾燥後	○	○	○	○	×	×	×	×
べとつき感	乾燥後	○	○	○	○	×	×	×	×
	乾燥後	○	○	○	○	×	×	×	×
	乾燥後	○	○	○	○	×	×	×	×
柔軟性	リンスの濯ぎ時	○	○	○	○	×	△	△	△
	乾燥後	○	○	○	○	×	△	△	○
	乾燥後	○	○	○	○	×	△	△	○
平滑性	乾燥後	○	○	○	○	×	△	△	△
	乾燥後	○	○	○	○	×	△	△	△
	乾燥後	○	○	○	○	×	△	△	△
まとまりやすさ	乾燥後	○	○	○	○	×	○	△	△
	乾燥後	○	○	○	○	×	○	△	△
	乾燥後	○	○	○	○	×	○	△	△

評価〔 2 〕 :

評価〔 1 〕を行った直後の当該毛髪を、上記の標準シャンプー剤で再洗髪し、これを濯いた後、毛髪を乾燥させた。

これにより、評価〔 1 〕と同様の評価（被験者による官能評価）を行った。

これらの結果を下記表 1 3 に示す。

〔表 13〕

評価〔2〕（再洗髪の評価）		実施例				比較例			
評価項目	評価時	30	31	32	33	7	8	9	10
滑らかさ	標準シャンプーを濯いだ後	○	○	○	○	×	△	△	○
	乾燥後	○	○	○	○	×	△	△	○
	ブラッシング後	○	○	○	○	×	×	×	△
櫛通り	標準シャンプーを濯いだ後	○	○	○	○	×	△	△	○
	乾燥後	○	○	○	○	×	×	△	○
	ブラッシング後	○	○	○	○	×	×	×	△
しっとり感	乾燥後	○	○	○	○	×	△	×	×
	ブラッシング後	○	○	○	○	×	△	×	×
	乾燥後	○	○	○	○	×	×	×	×
膜厚感	乾燥後	○	○	○	○	×	×	×	×
	ブラッシング後	○	○	○	○	×	×	×	×
	標準シャンプーの濯ぎ時	○	○	○	○	×	△	×	×
きしみ感	乾燥後	○	○	○	○	×	△	×	×
	乾燥後	○	○	○	○	×	△	×	×
	乾燥後	○	○	○	○	×	×	×	○
べとつき感	標準シャンプーの濯ぎ時	○	○	○	○	×	△	△	△
	乾燥後	○	○	○	○	×	×	×	×
	乾燥後	○	○	○	○	×	×	×	×
柔軟性	標準シャンプーの濯ぎ時	○	○	○	○	×	△	△	△
	標準シャンプーの濯ぎ時	○	○	○	○	×	△	△	○
	乾燥後	○	○	○	○	×	×	△	○
平滑性	乾燥後	○	○	○	○	×	△	×	△
	乾燥後	○	○	○	○	×	×	×	×
	乾燥後	○	○	○	○	×	△	×	△
まとまりやすさ	乾燥後	○	○	○	○	×	×	×	×
	乾燥後	○	○	○	○	×	×	×	×
	乾燥後	○	○	○	○	×	△	×	△

<実施例 34～37>

下記表 14（表中、配合量の単位は「質量％」である）に示す配合処方により、常法に従ってヘアーリンス組成物を製造した。

〔表 14〕

	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1.0	0.8	0.5	2.0
塩化ジステアリルジメチルアンモニウム	0.5	—	—	—
セレステアリルアルコール (C16/C18=7/3)	3.5	3.0	1.5	4.0
ブロック共重合体 (A-1)	1.0	1.0	1.0	1.0
ジメチルポリシロキサン (5 c s)	10.0	10.0	5.0	20.0
メチルパラベン	適量	適量	適量	適量
色素, 香料	適量	適量	適量	適量
イオン交換水	残余	残余	残余	残余

実施例 34～37に係るヘアーリンス組成物によれば、滑らかさ、良好な櫛通り性、しっとり感および膜厚感を毛髪に付与することができ、ブラッシングを繰り返した後であっても、滑らかさおよび良好な櫛通り性を持続させることができ、しかも、濯ぎ時の濡れた状態の毛髪および乾燥状態の毛髪の何れに対しても、きしみ感を生じさせることはなかった。

また、これらのヘアーリンス組成物は、乾燥後の毛髪にべとつき感を生じさせることはなかった。

さらに、これらのヘアーリンス組成物は、毛髪保護効果、繰り返し使用後の滑らかさ、毛髪への吸着性、毛髪へのつや付与効果、均一コート性などに優れたものであった。

そして、ヘアーリンス組成物による効果は、洗髪によっても消失されにくいものであった。

<実施例 3 8>

下記に示す配合処方により、常法に従ってヘアーリンス組成物を製造した。

- ・塩化セチルトリメチルアンモニウム：0.6質量%
- ・セトステアリルアルコール（C16/C18＝6/4）：2.0質量%
- ・ブロック共重合体（A-1）：3.0質量%
- ・環状ジメチルシロキサン5量体：15.0質量%
- ・グリセロールモノステアレート：1.0質量%
- ・ステアリン酸：0.5質量%
- ・グリセリン：5.0質量%
- ・プロピレングリコール：5.0質量%
- ・黄色-4号（色素）：適量
- ・香料：適量
- ・メチルパラベン：適量
- ・EDTA-3Na（キレート剤）：適量
- ・イオン交換水：残余

このヘアーリンス組成物によれば、滑らかさ、良好な櫛通り性、しっとり感および膜厚感を毛髪に付与することができ、ブラッシングを繰り返した後であっても、滑らかさおよび良好な櫛通り性を持続させることができ、しかも、濯ぎ時の濡れた状態の毛髪および乾燥状態の毛髪の何れに対しても、きしみ感を生じさせることはなかった。

また、これらのヘアーリンス組成物は、乾燥後の毛髪にべとつき感を生じさせることはなかった。

さらに、このヘアーリンス組成物は安定性に優れ、従来にない優れた滑らかさと膜厚感とを示し、その上優れた保護効果を毛髪に付与するものであった。

<実施例 3 9>

下記に示す配合処方により、常法に従ってヘアトリートメントクリームを製造した。

- ・塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム：3.0質量%

- ・セトステアリルアルコール (C 16 / C 18 = 7 / 3) : 6.5 質量%
- ・ベヘニルアルコール : 2.0 質量%
- ・ジメチルポリシロキサン 5 c s : 20.0 質量%
- ・ブロック共重合体 (A-1) : 6.0 質量%
- ・2-オクチルドデカノール : 2.0 質量%
- ・ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体
(エチレンオキシド 60 モル付加物) : 0.3 質量%
- ・ポリオキシエチレンステアリルエーテル
(エチレンオキシド 4 モル付加物) : 1.0 質量%
- ・大豆レシチン : 0.5 質量%
- ・グリセリン : 10.0 質量%
- ・ジプロピレングリコール : 5.0 質量%
- ・黄色-4号 (色素) : 適量
- ・香料 : 適量
- ・メチルパラベン : 適量
- ・EDTA-3Na (キレート剤) : 適量
- ・イオン交換水 : 残余

このヘアトリートメントクリームは、特に傷んだ毛髪に対し、優れた滑らかさと膜厚感を与え、ばさつきを防止してしっとり感を付与することができ、毛髪保護効果の良好なものであった。

<実施例 40>

(1) 軽質流動イソパラフィン (C 11-13) 70.0 質量部と、(2) ジメチルポリシロキサン (5 c S t / 25℃) 20.0 質量部と、(3) ブロック共重合体 (A-1) 10.0 質量部と、(4) 適量の香料とを、70~80℃で攪拌混合することにより、高い透明性および粘性 (粘度 500 c p s) を有する液状のヘアオイルを製造した。

を得た。

得られたヘアオイルを毛髪束に塗布し、塗布前後における毛髪の摩擦係数を

測定したところ、ヘアーオイルの塗布によって毛髪の摩擦係数の著しい低下が認められた。次いで、ヘアーオイルの塗布した毛髪束をシャンプーで2回洗浄し、十分に水洗した後、ドライヤーで乾燥してから、毛髪の摩擦係数を測定したところ、洗浄前における摩擦係数と大きな差は認められなかった。このように、実施例40に係るヘアーオイルによれば、滑らかさを毛髪に付与することができ、その効果をシャンプー後においても持続させることができる。

また、得られたヘアーオイルを毛髪束に塗布し、当該毛髪束に対して、1万回にわたるブラッシングを行っても、枝毛の発生は本数はきわめて少ない（塗布しないものの10%以下）ものであった。さらに、得られたヘアーオイルは、発生した枝毛の修復効果にも優れていることが確認された。

<実施例41>

ブロック共重合体(A-1)3.0質量部を軽質流動イソパラフィン(C12-15)22.0質量部に溶解して溶液を調製し、得られた溶液を、プロピレングリコール6.0質量部と、ポリオキシエチレン(80モル)硬化ヒマシ油エステル2.0質量部との混合物に添加して乳化処理し、この系に、カチオン化セルロースポリマーJR-400(UCC社製)0.2質量部と、水溶性エラスチン10.0質量部と、イオン交換水46.8質量部とを添加混合して原液成分を調製した。次いで、得られた原液成分をエアゾール容器に充填した後、噴射剤成分(ジメチルエーテル:ジクロロジフロロメタン=40質量%/60質量%)10.0質量部を充填することにより、エアゾールタイプの毛髪損傷予防修復剤を製造した。

得られた毛髪損傷予防修復剤を毛髪束に塗布し、塗布前後における毛髪の摩擦係数を測定したところ、毛髪損傷予防修復剤の塗布によって毛髪の摩擦係数の著しい低下が認められた。次いで、毛髪損傷予防修復剤の塗布した毛髪束をシャンプーで2回洗浄し、十分に水洗した後、ドライヤーで乾燥してから、毛髪の摩擦係数を測定したところ、洗浄前における摩擦係数と大きな差は認められなかった。このように、実施例41に係る毛髪損傷予防修復剤によれば、滑らかさを毛髪に付与することができ、その効果をシャンプー後においても持続させることがで

きる。

また、得られた毛髪損傷予防修復剤を毛髪束に塗布し、当該毛髪束に対して、1万回にわたるブラッシングを行っても、枝毛の発生は本数はきわめて少ない（塗布しないものの10%以下）ものであった。さらに、得られた毛髪損傷予防修復剤は、発生した枝毛の修復効果にも優れていることが確認された。

<実施例 4 2>

下記（3）に下記（4）を溶解し、下記（1）、下記（2）を添加し乳化して、下記（5）、下記（6）、下記（7）と混合し、これをディスペンサー容器に詰めることにより、霧状で頭髮に噴霧するヘアブロー製品を製造した。

- | | |
|-------------------------|------------|
| （1）デカメチルシクロペンタシロキサン | ： 5.0 質量部 |
| （2）ブロック共重合体（A-1） | ： 1.0 質量部 |
| （3）1, 3-ブチレングリコール | ： 2.0 質量部 |
| （4）ポリエチレン（60）硬化ヒマシ油エステル | ： 2.0 質量部 |
| （5）エチルアルコール 95% | ： 15.0 質量部 |
| （6）精製水 | ： 75.0 質量部 |
| （7）香料 | ： 適量 |

<実施例 4 3>

下記（1）に下記（2）を溶解し、下記（3）、下記（4）の混合液に添加し乳化した。得られた乳化物を、下記（5）～（7）を混合してなる溶液に加え、エアゾール容器に入れて弁を取り付けた後に下記（8）、下記（9）を充填することによりヘアムースを製造した。

- | | |
|---|------------|
| （1）デカメチルシクロペンタシロキサン | ： 20.0 質量部 |
| （2）ブロック共重合体（A-1） | ： 5.0 質量部 |
| （3）ジプロピレングリコール | ： 5.0 質量部 |
| （4）ポリオキシエチレン変性ジメチルポリシロキサン（EO 50 質量%、粘度 100 cSt / 25℃） | ： 3.0 質量部 |
| （5）エタノール | ： 10.0 質量部 |
| （6）イオン交換水 | ： 51.0 質量部 |

- | | |
|--------------|-----------|
| (7) 香料 | : 適量 |
| (8) ブタン | : 4.0 質量部 |
| (9) ジメチルエーテル | : 2.0 質量部 |

<実施例 44>

下記(1)～(8)を70℃で攪拌溶解し、これを、下記(9)～(12)を溶解したものの中に加えて乳化することによりヘアークリームを製造した。

- | | |
|----------------------------------|-----------|
| (1) IOP (高級アルコール工業社製、エステル油) | : 5.0 質量% |
| (2) ブロック共重合体 (A-1) | : 3.0 質量% |
| (3) ジメチルポリシロキサン (20 cSt / 25℃) | : 5.0 質量% |
| (4) トリー 2-エチルヘキサン酸グリセリンエステル | : 8.0 質量% |
| (5) ワセリン | : 5.0 質量% |
| (6) ステアリルアルコール | : 2.0 質量% |
| (7) ソルビタンモノオレート | : 2.0 質量% |
| (8) ポリオキシエチレン (40 モル) 硬化ヒマシ油エステル | : 2.0 質量% |
- %
- | | |
|-------------|-----------|
| (9) グリセリン | : 5.0 質量% |
| (10) ヒアルロン酸 | : 5.0 質量% |
| (11) 防腐剤 | : 適量 |
| (12) イオン交換水 | : 残余 |

<実施例 45>

下記(1)に下記(2)を溶解し、下記(3)、下記(4)の混合物に加えて乳化し、その乳化物を下記(5)～(8)の溶解物に加えて溶解することによりヘアローションを製造した。

- | | |
|----------------------------------|------------|
| (1) イソステアリン酸イソプロピル | : 10.0 質量部 |
| (2) ブロック共重合体 (A-1) | : 3.0 質量部 |
| (3) 1,3-ブチレングリコール | : 2.0 質量部 |
| (4) ポリオキシエチレン (60 モル) 硬化ヒマシ油エステル | : 2.0 質量部 |

(5) 酸化チタンゾル (ネオサンベールW-10、触媒化成工業製)

: 10.0 質量部

(6) エタノール

: 15.0 質量部

(7) イオン交換水

: 53.0 質量部

(8) 香料

: 適量

<実施例46>

下記(1)～(5)を混合溶解し、これをエアゾール容器に充填して弁を取り付けた後に、下記(6)、下記(7)の噴射剤を充填してヘアースプレーを製造した。

(1) 軽質流動イソパラフィン (C12-15) : 40.0 質量部

(2) ブロック共重合体 (A-1) : 0.5 質量部

(3) エタノール : 2.0 質量部

(4) イソプロピルアルコール : 10.0 質量部

(5) 香料 : 適量

(6) プロパン : 7.0 質量部

(7) ジメチルエーテル : 3.0 質量部

発 明 の 効 果

本発明の毛髪用組成物によれば、しっとりした感触(しっとり感)、滑らかな感触(滑り感)、膜厚感および良好な櫛通りを毛髪に付与することができ、ブラッシング処理やドライヤー処理などを繰り返した後であっても、これらの好適な感触を持続させることができる。

しかも、本発明の毛髪用組成物は、乾燥状態の毛髪および濡れた状態の毛髪の何れに対しても、きしみ感を生じさせることがない。

さらに、本発明の毛髪用組成物は、乾燥後の毛髪にべとつき感を生じさせることがない。

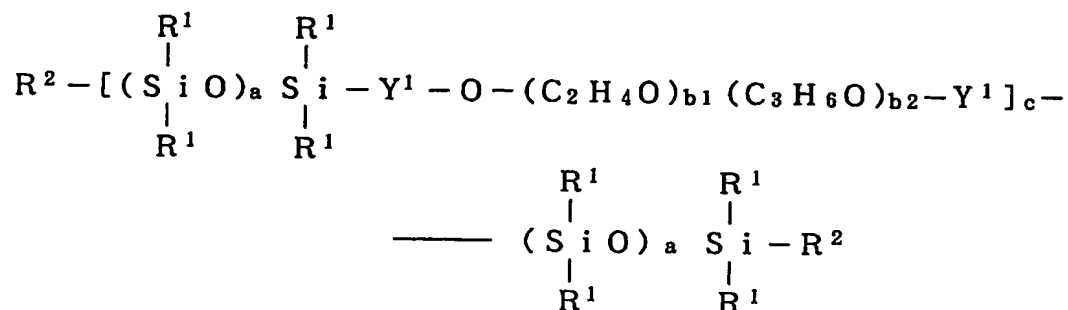
本発明の毛髪用組成物(シャンプー組成物)は、さらに、起泡性および洗浄性に優れている。

本発明の毛髪用組成物によって奏される効果（例えば、しっとり感、滑り感、膜厚感および良好な櫛通り性）は、洗髪によっても消失されにくく、付与効果の持続性にも優れている。

請 求 の 範 囲

〔1〕下記一般式（1）で示されるブロック共重合体（A）を含有することを特徴とする毛髪用組成物。

一般式（1）



〔式中、 R^1 は、互いに独立して、脂肪族不飽和を含まない1価の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を表し、

Y^1 は、2価の有機基を表し、

R^2 は、互いに独立して、水素原子、水酸基、置換または無置換の1価の炭化水素基、アルコキシ基、あるいは式： $-\text{Y}^1 - \text{O} - (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{b1} (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{b2} - \text{Y}^2$ （ Y^2 は、水素原子または置換もしくは無置換の1価の炭化水素基を示す。）で表される基であり、

a は、1以上の整数、

$b1$ は、1以上の整数、

$b2$ は、0または1以上の整数、

c は、1以上の整数である。

式： $-(\text{SiR}^1_2\text{O})_a \text{SiR}^1_2-$ で表されるポリオルガノシロキサンプロックの平均分子量は10,500以上であり、

ポリオルガノシロキサンプロックは、このブロック共重合体（A）の50～99質量％を構成し、

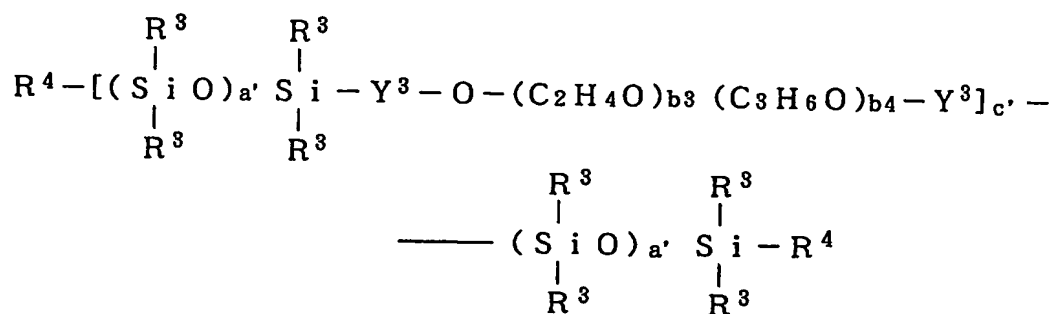
式： $-(C_2H_4O)_{b1}(C_3H_6O)_{b2}-$ で表されるポリオキシアルキレンブロックの平均分子量は130～10,000であり、

このブロック共重合体(A)の平均分子量は50,000以上である。]

[2] 前記ブロック共重合体(A)の含有割合が0.01～10質量%であることを特徴とする請求項1に記載の毛髪用組成物。

[3] 下記一般式(2)で示されるブロック共重合体(B)の少なくとも1種を、0.01～10質量%(組成物全量基準)の割合で含有することを特徴とする請求項1に記載の毛髪用組成物。

一般式(2)



[式中、 R^3 は、互いに独立して、置換または無置換の1価の炭化水素基、あるいは式： $-Y^3-O-(C_2H_4O)_{b3}(C_3H_6O)_{b4}-Y^4$ (Y^3 、 $b3$ および $b4$ は、それぞれ下記の定義のとおりであり、 Y^4 は、水素原子または置換もしくは無置換の1価の炭化水素基を示す。) で表される基であり、

Y^3 は、2価の有機基を表し、

R^4 は、互いに独立して、水素原子、水酸基、置換または無置換の1価の炭化水素基、アルコキシ基、あるいは式： $-Y^3-O-(C_2H_4O)_{b3}(C_3H_6O)_{b4}-Y^4$ で表される基であり、

a' は、1～1350の整数、

$b3$ および $b4$ は、それぞれ0～220の整数(但し、 $b3$ および $b4$ の両方

が0であることはない。) 、

c' は、0～50の整数である。

但し、 c' が0であるとき、 R^3 または R^4 で表される基の少なくとも1つの基は、 $-Y^3-O-(C_2H_4O)_{b3}(C_3H_6O)_{b4}-Y^4$ で表される基である。

式： $-(SiR^3_2O)_a-SiR^3_2-$ で表されるポリオルガノシロキサンプロックの平均分子量は134～10,000であり、

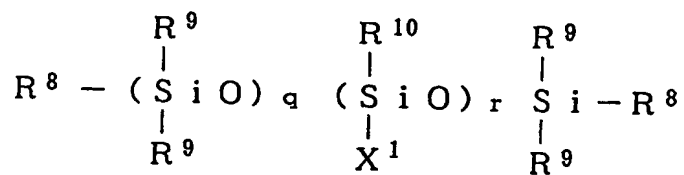
ポリオルガノシロキサンプロックは、このブロック共重合体(B)の0.7～97.5質量%を構成し、

式： $-(C_2H_4O)_{b3}(C_3H_6O)_{b4}-$ で表されるポリオキシアルキレンブロックの平均分子量は130～10,000であり、

このブロック共重合体(B)の平均分子量は650～100,000である。
]

[4] 下記一般式(3)で表されるシリコン化合物[C]の少なくとも1種を、0.01～10質量%(組成物全量基準)の割合で含有することを特徴とする請求項1に記載の毛髪用組成物。

一般式(3)



[式中、 R^9 は、互いに独立して、水素原子、置換もしくは無置換の1価の炭化水素基、 X^1 は、式： $-R^{11}-Z^1$

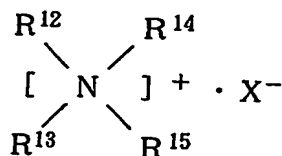
(R^{11} は直接結合または炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、 Z^1 は反応基含有基を表す。)で表される反応性官能基を表し、 R^8 は、互いに独立して、水素原子、水酸基、置換もしくは無置換の1価の炭化水素基、アルコキシ基、または X^1 で表される基であり、 R^{10} は、 R^9 または X^1 の何れかを表し、 q は少な

くとも1の整数であり、 r は0または少なくとも1の整数であり、このシリコン化合物〔C〕の平均分子量は250～1,000,000である。]

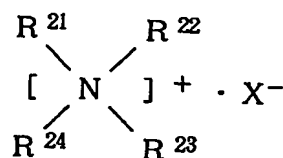
〔5〕前記シリコン化合物(C)を示す上記一般式(3)中、 Z^1 がアミノ基含有基またはアンモニウム基含有基であり、 $r=0$ の場合には、 R^8 の少なくとも1つが X^1 であることを特徴とする請求項4に記載の毛髪用組成物。

〔6〕下記一般式(4)、(5)、(6)の何れかで示される化合物からなるカチオン性界面活性剤(D)の少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1に記載の毛髪用組成物。

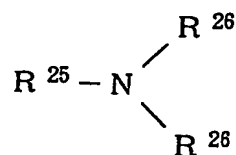
一般式(4)



一般式(5)



一般式(6)



〔一般式(4)中、 R^{12} は炭素原子数10～24のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、または炭素原子数10～24のアルキル基が結合したアシロキシアルキル基またはアミドアルキル基を表し、 R^{14} および R^{15} は独立して、炭素原子数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基またはベンジル基を表し、 R^{13} は R^{12} 、 R^{14} または R^{15} の何れかを表し、 X はハロゲン原子または炭素原子数1～2のアルキル硫酸基を表す。

一般式(5)中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} の少なくとも1個は、総炭素数8～35の、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-OCO-$ もしくは $-COO-$ で表される

官能基で分断または $-OH$ で置換されていてもよい、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、あるいは脂肪族アシルオキシ（ポリエトキシ）エチル基を示し、残余の基は、炭素数1～5のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、または合計付加モル数10以下のポリオキシエチレン基を示す。 X^- は、ハロゲンイオンまたは有機アニオンを示す。

一般式(6)中、 R^{25} は、総炭素数8～35の、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-OCO-$ もしくは $-COO-$ で表される官能基で分断または $-OH$ で置換されていてもよい、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基またはアルケニル基を示す。 R^{26} は、互いに独立して、炭素数1～22のアルキル基、アルケニル基またはヒドロキシアルキル基を示す。]

[7] アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤およびノニオン性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤(E)を、0.01～40質量%(組成物全量基準)の割合で含有することを特徴とする請求項1に記載の毛髪用組成物。

[8] 水溶性ポリマー(F)の少なくとも1種を0.01～10質量%(組成物全量基準)の割合で含有することを特徴とする請求項1に記載の毛髪用組成物。

[9] 前記ブロック共重合体(A)が、液状の環状シリコーン(G)に溶解されていることを特徴とする請求項1に記載の毛髪用組成物。

[10] 前記ブロック共重合体(A)が、液状の鎖状シリコーン(H)に溶解されていることを特徴とする請求項1に記載の毛髪用組成物。

[11] 前記ブロック共重合体(A)が、液状のイソパラフィン系炭化水素(I)に溶解されていることを特徴とする請求項1に記載の毛髪用組成物。

[12] 前記ブロック共重合体(A)が、液状または固体のエステル油(J)に溶解されていることを特徴とする請求項1に記載の毛髪用組成物。

[13] 前記ブロック共重合体(A)が溶解されている溶液を乳化してなるエマルジョン型の組成物であることを特徴とする請求項1に記載の毛髪用組成物。

[14] 乳化に際して、さらに水溶性多価アルコール(K)を0.01～10質量%(組成物全量基準)の割合で配合させることを特徴とする請求項1に記載の毛髪用組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16566.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ A61K7/06-155

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-59132 A (Nippon Unicar Co., Ltd.), 04 March, 1997 (04.03.97), Table 2; comparative article 4 (Family: none)	1, 2, 4, 9
Y	EP 492657 A1 (NIPPON UNICAR CO., LTD.), 01 July, 1992 (01.07.92), & JP 4-211605 A & US 5472686 A & US 5660819 A	1-14
Y	JP 2002-179535 A (Nippon Unicar Co., Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), (Family: none)	1-14
Y	JP 8-188519 A (Shiseido Co., Ltd.), 23 July, 1996 (23.07.96), (Family: none)	1, 2, 4, 5, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 March, 2004 (29.03.04)Date of mailing of the international search report
20 April, 2004 (20.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16566

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-208439 A (Shiseido Co., Ltd.), 13 August, 1996 (13.08.96), (Family: none)	1, 2, 4, 7, 12
Y	JP 11-79956 A (Lion Corp.), 23 March, 1999 (23.03.99), (Family: none)	1, 2, 7, 8
Y	US 5620684 A (L'Oreal), 15 April, 1997 (15.04.97), & JP 7-89830 A & WO 95/03029 A1	1-14
Y	US 5935587 A (L'Oreal), 10 August, 1999 (10.08.99), & JP 7-165525 A & EP 643961 A1	1, 2, 7, 8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61K7/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61K7/06-155

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-59132 A (日本ユニカー株式会社) 04. 03. 1997 表2の比較品4 (ファミリーなし)	1、2、4、9
Y	EP 492657 A1 (NIPPON UNICAR COMPANY LIMITED) 01. 07. 1992 & JP 4-211605 A & US 5472686 A & US 5660819 A	1-14
Y	JP 2002-179535 A (日本ユニカー株式会社) 26. 06. 2002 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 8-188519 A (株式会社資生堂) 23. 07. 1996 (ファミリーなし)	1、2、4、5、10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 03. 2004

国際調査報告の発送日

20. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大宅 郁治

4C

8829

電話番号 03-3581-1101 内線 3402

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-208439 A (株式会社資生堂) 13. 08. 1996 (ファミリーなし)	1、2、4、7、12
Y	JP 11-79956 A (ライオン株式会社) 23. 03. 1999 (ファミリーなし)	1、2、7、8
Y	US 5620684 A (L'Oreal) 15. 04. 1997 & JP 7-89830 A & WO 95/03029 A1	1-14
Y	US 5935587 A (L'Oreal) 10. 08. 1999 & JP 7-165525 A & EP 643961 A1	1、2、7、8